PIRA

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN

JAHRGANG 1840.

ZWEITER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

ZWANZIGSTER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

R. u. W. BRANDES, BREITHAUPT, ELSNER, GENTELE, GRÆGER, HESS, v. KOBELL, LAMPADIUS, LŒWIG, LUEDERSDORFF, MULDER, MYLIUS, OSANN, SCHAUER, SCHŒNBEIN, SCHWEIZER, F. SIMON, VOGEL, WEIDMANN, WŒHLER.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Fabrication des blausauren Kali's.

Von

J. G. GENTELE,

technischem Chemiker in Freiburg im Breisgau.

1. Ueber die Untersuchung der eisenblausauren Kalimutterlaugen.

Ich habe in Dingler's *Journal, 2. Augustheft 1836,* Einiges über eisenblausaures Kali und dessen Fabrication im Grossen bemerkt, unter anderm den schädlichen Einfluss erwähnt, den *Schwefelkalium, Kieselerde, schwefelsaures Kali etc.* unter der Pottasche äussern können. Obgleich nun ausgemacht ist, dass das reinste, von jenen genannten Unreinigkeiten freieste Kali in gewisser Proportion zur Kohle am vorzüglichsten zur Bildung von Cyaneisenkalium sein muss, so ist es doch eben so schwer, sich des reinen Stoffes stets zu bedienen. Ja man ist sogar genöthigt, solche Stoffe anzuwenden, von denen man überzeugt ist, dass sie von allen der Bildung des Cyaneisenkaliums schädlichen Unreinigkeiten enthalten. Ich meine z. B. die Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's; diese werden nach und nach immer *kieselerdehaltiger*, je öfter sie gedient haben, denn allemal schiesst mit dem blausauren Kali wieder reines Kali heraus, während die Kieselerde zurückbleibt, die sich erstlich in jeder Portion Pottasche befindet, dann aus zufällig in den Schmelzkessel fallendem Gemäuer und aus den thierischen Stoffen selbst mit aufgenommen wird.

Eine ähnliche Vermehrung erhalten alle diejenigen Salze, welche bei der Operation des Schmelzens unzersetzt bleiben; hierzu gehören namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, die theils schon in der Pottasche enthalten sind, theils aber erst entstehen, ohne jedoch wieder zersetzt zu werden.

Hieraus geht hervor, dass man sich bei der Fabrication bedeutend irrt, wenn man die Mutterlaugen des eisenblausauren

Kali's immerwährend statt Pottasche betrachtet und anwendet; ja wenn ein gewisses Verhältniss zwischen Anwendung der thierischen Stoffe und der Pottasche ein bestes ist, so sieht man leicht ein, dass man ganz unsicher geht, wenn man nicht auf *gegründete Ursachen* hin die eingedampfte Mutterlauge statt irgend einer Qualität und Menge Pottasche verwendet. Dieses ist nun aber auch der Fall; ja man ist in dem Fache der eisenblausauren Kalifabrication noch auf so unsicherer Praxis, wie es in keinem andern chemischen Gewerbe der Fall ist, weil theils die Wege zu genauen Untersuchungen zu langweilig sind, als dass der Fabricant Zeit darüber versäumen könnte, theils weil so viele Umstände zu gleicher Zeit in Wirkung und Beziehung treten, dass man am Ende aller und mannigfaltiger Versuche nicht weiss, welcher Ursache man die vortheilhaftere Production beizumessen habe.

Bisher hinderte die schwierige Untersuchung der *Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's*, bevor man sie anwendete, sehr eine Vergleichung der Resultate, denn diese muss immer wieder anstatt Pottasche angewendet werden, obgleich sich diese Mutterlaugen aus schon berührten Gründen bald ganz anders verhalten müssen. Man war daher stets in Ungewissheit, in wie weit die Bestandtheile der Mutterlauge mitwirkten, da ihre Bestimmung in so kurzer Zeit, als es sein sollte, auf directem Wege nicht möglich war. Ich habe mich bemüht, eine Methode zur Untersuchung aufzufinden, wodurch sie geschehen kann und man der Schwierigkeiten überhoben ist, welche die Bestimmung der *Kieselerde* verursacht; denn die Bestimmung dieser ist die grösste Schwierigkeit, da sie sehr leicht sich in überschüssiger Säure, die man zur Ausscheidung anwendet, wieder auflöst, andere Trennungsmethoden aber noch mehr Umstände veranlassen.

Vorher noch einige Bemerkungen. Ich habe in meiner berührten Abhandlung im Dingler'schen Journale mitgetheilt, dass das schwefelsaure Kali in der Pottasche zur Erzeugung von *Schwefelcyankalium* beitrage; auf gleiche Weise muss der Schwefelgehalt der thierischen Stoffe selbst wirken, nämlich ebenfalls eine Menge dieser Verbindung erzeugen.

Das Verhalten der Mutterlaugen des blausauren Kali's ist

aus in Bezug auf Obiges äusserst merkwürdig. Wie die rohe eisenblausaure Kalilauge, aus der man das eisenblausaure Kali als Rohsalz anschiessen lässt, die Eigenschaft hat, mit allen den Reagentien, welche die *Hydrothionsäure* anzeigen, auf *Hydrothionsäure* mehr und minder stark zu reagiren, so hat diese Eigenschaft die Mutterlauge eben so und gewinnt sie immer mehr, je öfter sie gebraucht wurde, wohl aus demselben Grunde, aus welchem sich der Gehalt der andern Salze und der Kieselerde eben so vermehrt, jedoch ohne dass man das Dasein von schwefelblausaurem Kali nachweisen könnte, da die Entziehung des Schwefels durch Metalloxyde zwar gelingt, aber in Ungewissheit lässt, ob Blausäure mit ihr verbunden war, die sich sehr schnell in Ammoniak zersetzt, welches sich ohne dieses aus der Lauge entbindet. Eine Fällung mit einem Metallsalze giebt aber immer nur einen Niederschlag, der dem des Schwefelmetalls an Farbe gleich ist.

Auch die Grösse dieses Bestandtheils muss untersucht werden können, damit man beurtheilen kann, wann die fernere Verwendung dieser Mutterlauge zu grossen Nachtheil hervorbringt.

Untersuchungsmethode der eingedampften blausauren Kalimutterlaugen.

Die Untersuchung derselben muss von einer solchen Probe geschehen, die der Mutterlauge, wie man sie wieder anwendet, gleich ist. Mehrere Stücke der Suite werden zusammengenommen, zerstossen und durch einander gemengt, und damit diess auf's genaueste geschehe, noch das Zerstossene und Gemengte zusammen gesiebt.

a) 5 Gramme davon untersucht man alkalimetrisch vermittelst einer Probeflüssigkeit, welche für unverwitterte krystallisirte Soda 36 Grade zeigt, um den Alkaligehalt kennen zu lernen. Jeder Grad des Alkalimeters zeigt für 100 der untersuchten Mutterlauge 0,915 Kaligehalt an. Mithin wären in 100 einer untersuchten Mutterlauge von 50 Graden z. B. 45,750 Theile Kaligehalt. Dieser wird als Bestandtheil vorgemerkt.

b) 100 Gramme davon wiegt man eben so genau ab und löst sie in einem kleinen Zuckergläschen in Wasser auf; dann

wiegt man ein passendes Gläschen mit verdünnter Schwefelsäure (alkalimetrischer Probeflüssigkeit) sammt dem Inhalt, damit man zurückwiegen könne, was man herausgiesst. Damit nichts verschleudert wird, muss das Gläschen zum Ausgiessen bequem sein. Erstere Auflösung sei in dem Gläschen A, so bestimmt man ihr Gewicht mit dem Glase, also ihr Bruttogewicht, auf's genaueste und setzt es = A. Eben so verfährt man mit der verdünnten Schwefelsäure, deren Bruttogewicht (Gewicht sammt dem Glase) man = B setzt. Nun sättigt man die Lösung A mit der Schwefelsäure aus B, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt (das Glasstäbchen zum Umrühren in A ist dazugewogen), und wiegt beide Gefässe mit ihrem Inhalt wieder.

Man erhält dann ein Gewicht A II und B II.

Die Schwefelsäure, die aus B I gegossen wurde, beträgt x und wird zu A gezählt, und A II soll nun = A + x sein. Allein da beim Sättigen der Auflösung in A *Kohlensäure* und *Hydrothionsäure* entweicht, welche wiegen, so findet man auf der Wage gegen A + x eine Differenz, welche nun, wenn das Wägen überall genau und auf einer genauen Wage und die Manipulation ohne Verschleuderung geschehen ist, = dem Gewicht dieser Gase gesetzt werden kann, welches man einstweilen vormerkt.

c) Es ist nun nothwendig, einen andern Versuch anzustellen, aus welchem hervorgeht, wie dieses gefundene Gewicht auf die Hydrothionsäure und Kohlensäure zu theilen ist. Zu dem Ende verschaffe man sich *chemisch reines kohlensaures Bleioxyd*, welches man sich am besten selbst durch Fällung von Bleizucker mit kohlensaurem Natron verschafft, und wende es in trocknem Zustande an. Man wiege sich davon in ein Gefäss ein gewisses Gewicht und tarire das Gefäss sammt Löffelchen zum Herausnehmen, um nachher es wieder abwiegen und das Davongenommene bestimmen zu können. Ferner macht man eine Auflösung von 100 Grammen der zu untersuchenden Mutterlaugen und filtrire sie unter Hinzugabe der Aussüsswasser. In diese Lösung trage man erst gramm-, dann decigrammweise von dem Bleiweisse ein, aber nicht über den Punct, wo aller Schwefel des Schwefelkaliums entzogen ist.

Dieser Punct ist erreicht, wenn etwas Geringes des zugesetzten Bleiweisses weiss niederfällt, oder wenn, was sich besser erkennen lässt, ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papierchen nicht mehr braun gefärbt wird. Die Vorsicht ist anzuwenden, dass man nicht eher wieder eine neue Portion des kohlensauren Bleioxyds hinzuthue, als bis das erst zugesetzte gut zertheilt ist und Zeit hatte, sich in Schwefelblei zu zersetzen. Am sichersten geht dieser Process bei Erwärmung der Auflösung über der Weingeistlampe vor sich.

Wenn man die Entschwefelung der Flüssigkeit auf diese Weise erreicht hat, so bestimmt man durch Zurückwiegen des kohlensauren Bleioxydes das verbrauchte Quantum, welches = der Differenz ist. Da 134 kohlensaures Bleioxyd 17 Theilen *Hydrothionsäure* entsprechen, so berechnet man durch Proportion diesen Betrag. Es seien z. B. 50 kohlensaures Bleioxyd erforderlich gewesen, so entspricht dieses Quantum 134 : 17 = 50 : x; x = 6,34 Hydrothionsäure.

Diesen Betrag zieht man nun von dem unter b erhaltenen Betrage der beiden Gase ab, und es bleibt für die Kohlensäure der Rest. Beide gefundenen Gewichte wird man nun zu den Bestandtheilen in 100 setzen.

Es bleibt nun noch übrig, den Betrag der andern Salze auszumitteln und zu den bereits in 100 gefundenen zuzuzählen; die Differenz oder das Supplement zu 100 ist dann gleich dem Kieselerdegehalt.

Die übrigen Salze sind *Kochsalz* und *Chlornatrium*, wenig *schwefelsaures Kali*, da dieses nicht bestehen kann, und diese werden nur dadurch schädlich, dass man glaubt, statt ihrer Pottasche in der Arbeit zu haben. Da es zu schwer ist, schnell zu untersuchen, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, so ist anzunehmen, als sei das gefundene Salz die Hälfte von beiden, und man irrt sich nicht viel auf Rechnung der Kieselerde, da ihr stöchiometrisches Gewicht nicht ausserordentlich verschieden ist; auch giebt schon die folgende Untersuchung einen hinreichenden Maassstab, ob man sie viel oder wenig zu beachten habe.

d) 100 Gramme sättigt man mit chemisch reiner *Essigsäure*, filtrirt die helle Lösung und fällt mit *salpetersaurem Silberoxyd*. Die Ausscheidung der Kieselerde berücksichtigt

man dabei nicht, indem man durch gutes Auswaschen, wodurch sich aber fast alles wieder löst, die Chlorsalze doch in der filtrirten Auflösung erhält. Da es der Fall sein könnte, dass Kieselerde mit niederfiele, oder auch schon der Leichtigkeit des Untersuchens wegen, bestimmt man die Menge des zur Fällung nöthigen salpetersauren Silberoxyds, indem man eine Auflösung macht, deren Gehalt man kennt. Dann berechnet man aus dem verbrauchten Quantum derselben den aufgewendeten Gehalt; da 170 Silbersalpeter 74,6 Chlorkalium und 58,7 Kochsalz entsprechen, so kann man als das Mittel annehmen, dass 170 Silbersalpeter 66,6 Chlorsalz entsprechen. Hat man nun auf diese Art die übrigen Bestandtheile der Mutterlauge in 100 annäherungsweise gefunden, so macht die Ergänzung oder Differenz die Summe für Kieselerde aus; denn eben so wenig als andere noch geringere Vorkommnisse kann für den Fabricanten noch die Spur eisenblausauren Kali's, die sich noch in derselben vorfindet, ein Gegenstand der qualitativen Untersuchung sein.

Jede andere genauere Untersuchungsweise ist dem Fabricanten schon deswegen ganz unausführbar, da es erheischt wird, dass sie in einem Tage geschehen sei, um sich darnach richten zu können, wenn schon den andern Tag die Mutterlauge wieder in Fabrication kommt, wie es der Fall sein muss, wenn nicht gar zu viel Betriebscapital zur Vorräthighaltung von Pottasche erfordert werden soll; sie ist aber auch hinreichend genau, da der reine Kaligehalt ganz genau, eben so genau der Schwefelwasserstoffsäurebetrag so wie der der Kohlensäure dadurch gefunden werden kann. Die Ungewissheit, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, verursacht allein einige Ungewissheit des Verhältnisses zwischen Kieselerde und diesen Salzen unter sich, jedoch kann dieses nicht mehr als $\frac{58,7}{74,6}$ betragen,

II. Merkwürdige Erscheinungen beim sogenannten Schmelzen des blausauren Kali's.

1) Es scheint, dass ein zu grosser Ueberschuss von Kali gegen die Thier-Kohle die Bildung von Cyaneisenkalium verhindert, wenigstens ist es gewiss, dass weniger eisenblausaures Kali gebildet wird, wenn das Verhältniss 75 Pottasche zu

55—60 thierischer Kohle in der Art besteht, dass die Pottasche, welche zum Schmelzen angewendet wurde, über 54—60 alkalimetrische Grade hatte. Ich leitete diese Minderausbeute früher davon ab, dass ich sagte, bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali und geeigneter Temperatur werde durch den Kohlenstoff des Cyans die Kohlensäure zerlegt, somit das Cyan zerstört; allein dieses scheint nicht der Fall zu sein, da ja nach dem Schmelzen noch doppeltkohlensaures Kali sich zeigte und das Cyan doch nebenbei bestehen konnte. Dessenungeachtet bin ich noch derselben Meinung, da besonders nicht doppeltkohlensaures Kali in der Glühhitze und bei Gegenwart von überschüssiger Kohle, wie sie von der Thierkohle zurückbleibt, bestehen kann. Demnach muss sich unbedingt das kohlensaure Kali erst beim Auflösen mit Kohlensäure mehr und mehr sättigen, was auch nicht in dem Maasse durch Anziehung derselben aus der Luft erfolgen kann. Sie muss also erst durch eine vorgehende Zersetzung in den Laugen selbst entstehen.

Ich war stets der Meinung, durch das Kochen der Rohlaugen der Masse werde nach und nach immer mehr *eisenblausaures Kali zersetzt*, indem sich Ammoniak erzeuge, und diese Annahme wurde dadurch gerechtfertigt, dass es sich ergab, dass in allen den Fällen, wo bei der Manipulation im Grossen starke Ammoniakentbindung eintrat, auch eine mindere Ausbeute mit verbunden war. Ich kann jedoch nach neu angestellten Versuchen erklären, dass durchaus keine Zersetzung des eisenblausauren Kali's beim Kochen der Rohlauge mehr stattfinde; denn Laugen einer abgelaugten Masse gleich getheilt und die eine Partie langsam eingedunstet auf 32° Beaumé, die andern so rasch als möglich zum Trockenwerden, und bei Wiederauflösen, nochmaligem Einkochen auf diesen Zustand und Wiederauflösen auf 32° Beaumé, ferner gleiches Krystallisiren, lieferten eine so geringe Differenz, dass diese nur von der unmerklich ungenauen Concentration der Laugen zur Krystallisation abgeleitet werden konnte.

Eben so wenig rührt die Ammoniak-Entwickelung dabei von blausaurem Kali her, das nicht mit Eisenoxydul vereinigt ist und welches sich bekanntlich beim Kochen in Ammoniak zersetzt; denn man findet bei folgender Untersuchung nur eine Spur davon in der Rohmasse: Man löse die rohe Masse in

wasserlosem Alkohol auf, in welchem sich wohl das Cyankalium, aber nicht Eisencyankalium auflöst; so wird man nach dem Zusatz von Eisenoxydulhydrat, das frisch bereitet ist und welches sich mit dem Cyankalium zu Eisencyankalium verbindet, nichts des letztern entstehen sehen, oder nur eine Spur, da mit Eisenvitriol nur eine Spur von blauem Niederschlag erfolgt. Da ich in der Meinung war, dass diese Ammoniakentwickelung im Grossen davon herrühren solle, dass sich blausaures Kali in der Lauge befinde, so wollte ich durch Zusatz von Eisenoxydulhydrat eine Mehrausbeute des eisenblausauren Kali's erlangen; allein es gelang nicht, weil eben kein blausaures Kali vorhanden war, das in eisenblausaures Kali zu verwandeln gewesen wäre. Dieser Umstand bestimmt nothwendiger Weise zu der Annahme, dass die Ammoniakerzeugung dem vorhandengewesenen *cyansauren Kali* zuzuschreiben sei. Ich hatte zwar nicht fernere Gelegenheit, das cyansaure Kali aus der Masse durch Auflösen in Alkohol herzustellen, allein, höchst wahrscheinlich ist doch das cyansaure Kali die Ursache dieser Ammoniakentwickelung, und es ist einem Chemiker, der Gelegenheit hat, sich damit zu beschäftigen, eine leichte Aufgabe, ihre Richtigkeit oder Unrichtigkeit zu beweisen. Vorerst gründet sie sich auf das Nichtvorhandensein von zersetzbarem blausauren Kali, als durch dessen Zersetzung ebenfalls Ammoniak und Kohlensäure entstehen soll (Gmelin *I. S. 566.*), dass cyansaures Kali (Gmelin *I. S. 568.*) sich so leicht in Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzt, und dass es wohl in der Masse angenommen werden kann, indem die Rohmasse auf eine Art erzeugt wird, wo sich sehr leicht (Gmelin *I. S. 459 u. 460.*) Cyansäure bilden kann. In sofern Cyansäure (siehe Gmelin *I. S. 460*) sich in Berührung mit Wasser allmählig in doppeltkohlensaures Ammoniak zersetzt, ist auch anzunehmen, dass sich cyansaures Kali auf gleiche Weise in doppeltkohlensaures Kali und Ammoniak zersetze, und somit wäre hierauf die Entstehung des doppeltkohlensauren Kali's und des Ammoniaks sehr leicht zu begründen.

Die Menge des doppeltkohlensauren Kali's, die dabei erzielt wird, ist so bedeutend, dass nach dem ersten Verbrauch der Pottasche sogar die Mutterlaugen neben den andern genannten Salzen nur aus diesem sehr leicht anschiessenden Salze bestehen.

Hieraus liessen sich, in sofern die Thatsache unbezweifelt dargethan ist, dass neben Cyaneisenkalium eine Menge cyansaures Kali erzeugt werde, wichtige Folgerungen machen für die Operation im Ofen, und darauf hin vielleicht das technische Verfahren verbessern oder so abändern, dass dieses cyansaure Kali ebenfalls in Cyaneisenkalium zersetzt und gewonnen wird. Hierzu scheinen die in Gmelin *I. S. 567* angegebenen Zersetzungsarten des cyansauren Kali's zum Theil Anlass geben zu können; auch sieht man ein, dass nur Entziehung von 1 Mg. Sauerstoff nöthig ist, um das Cyan wieder zu bilden, das sich dann mit Eisen und Kalium vereinigen könnte.

Da der Luftzutritt besonders auch zu der Bildung desselben beiträgt, so wird man ihn so viel als möglich abhalten müssen. Auch lässt sich vermuthen, dass bei überschüssiger Pottasche das Cyan oder dessen vorhandene Bestandtheile wirklich theils die Pottasche reducire, unter Aufnahme des Sauerstoffs der Kohlensäure und Verbindung mit dem Kali zu cyansaurem Kali, womit also Verlust an Cyaneisenkalium stattfinden muss.

2) Sobald man reineres Kali zur Bereitung der Schmelzen anwendet, so wird man finden, dass der Gang der ganzen Schmelzoperation schwieriger ist, dass nämlich die Pottasche vor dem Eintrag längere Zeit zum Schmelzen erfordert und beim Eintrag schwerer wieder jedesmal flüssig zu bringen ist. Dieses kann bei reinerer Pottasche, wo dieses statthat, Ursache der Minderausbeute werden, da vielleicht in der erhöhten Wärme um so mehr die erwähnten Zersetzungsarten wie durch die längere Dauer der Operation befördert werden mögen. Dagegen wendet man theilweise die Mutterlaugen an, oder eine Pottasche, die bei guter Trockenheit weniger alkalimetrische Grade hat; so findet man einen viel leichtern Gang der Schmelzen in kürzerer Zeit und wohl bei niedrigerer Temperatur, da sie nicht so lange im Ofen bleiben. Damit ist zugleich, wenn nur nicht allzuviel *Kieselerde* und *Schwefelkalium* oder *schwefelsaures Kali* als Bestandtheil vorhanden war, eine Mehrausbeute erzielt.

Der Grund mag der sein, dass bei einem solchen Kaligemenge für so viel Cyankalium, als sich bilden kann, hinreichend genug kohlensaures Kali und nicht zu viel vorhanden ist, und

dass die Schmelzung bei einem Hitzegrad vor sich gehen kann, wo mehr Cyaneisenkalium als cyansaures Kali erzeugt wird.

Es wäre eine Aufgabe zu lösen, welches Salzgemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron oder salzsaurem Kali am leichtesten in Fluss käme, und man würde ein solches Gemenge, dem man allemal das durch Entziehung des Cyaneisenkaliums ausgeschiedene Kali wieder bei der neuen Anwendung in reiner Form ersetzte, vielleicht am vortheilhaftesten finden.

Die Dauer der Schmelzen und der Hitzegrad, bei dem geschmolzen wird, haben auch noch einen anderen Einfluss beim Schmelzen, der zu bedeutenden Verlusten führen kann. Dieser besteht in der Verflüchtigung einer grösseren Menge von Kali. Diese Verflüchtigung geht ausserordentlich rasch vor sich, so dass in einer halben Stunde längerer Dauer die ausgezogene Schmelzmasse 5—6 Pfd. weniger wiegt.

Wählt man ein solches Schmelzverhältniss, dass die Dauer durch Eintrag eines grösseren Verhältnisses Kohle stark verlängert wird, wie es deswegen geschieht, weil am Ende die Masse nur langsam wieder erweicht, so wiegen die Schmelzen oft doch nicht mehr, d. h. die Zunahme an Gewicht durch die grössere Menge Kohle verschwindet durch die Verflüchtigung von Kali oder Kalium. Dieser Verlust ist sehr zu berücksichtigen, da bei einem jährlichen Betrieb auf diese Art eine Menge Verlust an Kali stattfindet; deswegen könnte auch ein leichtflüssiges, jedoch für die Bildung des Cyaneisenkaliums unschädliches Salzgemenge in diesem Betrachte nützlich werden.

III. Ueber die Reinigung der Pottasche zur Fabrication des blausauren Kali's.

Wenn erwiesen ist, dass bei Vorhandensein von schwefelsaurem Kali sich Schwefelcyankalium erzeugt, so kann die Pottasche am besten dadurch gereinigt werden, dass man sie kalt mit wenig Wasser auflöst, durch blosses Einweichen; dabei löst sich, wenn eine Lauge von 45° Beaumé erzeugt wird, die man durch Absetzen vom ungelösten trennt, nur äusserst wenig schwefelsaures Kali mit auf; dieses bleibt ungelöst im Bodensatze zurück. Laugt man den Bodensatz ferner aus, und sammelt man die Auflösungen, auch die schwächsten nachge-

henden, ganz *rein*, dampft dann auf etwa 35° Beaumé ein, so scheidet sich bis dorthin das meiste schwefel- und salzsaure Kali aus, und man trennt die reinere Lauge von dem, was sich nach dem Erkalten noch abgesetzt hat, und dampft dann die erste abgezogene Lauge nun mit letzterer ein, wodurch ziemlich reines kohlensaures Kali gewonnen wird. Wendet man *calcinirte* Pottasche an, so kann man durch Wiederauflösen des getrennten Salzes zu einer Lauge von 16 — 17° Beaumé, durch Absetzen in der Wärme, Zurückbringen der hellen Lauge in den Kessel, wo sie wieder zum Kochen erwärmt wird, und Erkaltenlassen in dem erwärmten Kessel, wobei noch langsame Abdampfung erfolgt, das *schwefelsaure Kali* in grossen Krystallen als sogenanntes *Perlsalz*, wie es im Handel vorkommt, erhalten.

IV. Einige Bemerkungen über die Abgänge der blausauren Kalifabrication.

Die nach der Auslaugung der Schmelzen des blausauren Kali's bleibenden Rückstände von thierischer Kohle geben, neuerdings mit Pottasche behandelt, noch ein Geringes von blausaurem Kali. Wenn man sie längere Zeit liegen lässt, so erzeugt sich in den davon aufgeschichteten und der Verwitterung an der atmosphärischen Luft ausgesetzten Resten von zurückgebliebener Eisenfeile und Eisenstücken, die z. B. im Leder waren, als Schuhnägeln, eine Menge Eisenoxyd, das sich durch gelbe Flocken bezeichnet. Auch wittert aus den Haufen derartiger Stoffe nach und nach ein weissgelbes Salz aus, so wie auch hie und da Streifen und Flocken mit blauer Farbe von Cyaneisencyanür entstehen. Unternimmt man nach längerer Verwitterung eine Auslaugung, indem man die Stoffe mit 5 und 10 Procent ungelöschtem Kalk mengt und sie wie Aescher behandelt, so erhält man, durch mehrfaches Uebertragen der erst schwachen Laugen auf frische Aescher, Laugen von 10 — 17° Beaumé.

Diese Laugen, deren Erzeugung sehr einfach ist, lassen sich vortheilhaft benutzen. Kocht man sie nämlich ein, so fällt, wenn man die verdampfte Lauge immer wieder durch frische Lauge ersetzt, immerfort schwefelsaures Kali nieder, das man ausschöpfen kann. Nur nach und nach, höchst langsam, steigen in der durch frische Lauge immerfort gespeisten Lauge die

Aräometergrade, indem nämlich, da alles schwefelsaure Kali bei stärkerer Concentration niederfällt, die gelösten Bestandtheile, die eine grössere Concentration erlangen, sich fast nur auf Schwefelkalium und eisenblausaures Kali reduciren. Durch Zusatz von kohlensaurem Kali wird der eisenblausaure Kalk in eisenblausaures Kali zerlegt, und es schiesst daraus nebst dem schon in der Lauge vorhanden gewesenen, nach Filtration der auf 32° Beaumé eingedampften Laugen an, und beträgt noch Procente von der angewendeten thierischen Kohle.

Da die Manipulation des Auslaugens und Eindampfens reichlich durch das gewonnene schwefelsaure Kali belohnt wird, so ist diese eisenblausaure Kaliausbeute aus solchen Stoffen noch als baarer Gewinn anzusehen.

Da dem schwefelsauren Kali, das bei der Abdampfung ausgeschöpft wird, immer eine Spur eisenblausauren Kali's mechanisch anhängen bleibt, so ist seines Gebrauches z. B. in Alaunwerken wegen, wo er denselben blau färben würde, eine Entfernung dieses Anhängsels nothwendig. Zu diesem Ende kocht man es portionenweise in einer und derselben Auflösung von schwefelsaurem Kali von 17° Beaumé (auf höhere Aräometergrade sättigt sich die Lauge nicht) aus und wäscht es noch in kaltem Wasser, das man ebenfalls wiederholt anwendet, wodurch es nur noch spurweise blau reagirend gewonnen wird. Die hiervon erhaltenen Laugen und Waschwasser haben dann das leichter als schwefelsaures Kali lösliche eisenblausaure Kali aufgenommen und werden dann mit frischer Lauge zur Fällung ihres schwefelsauren und Gewinnung ihres eisenblausauren Kaligehaltes wieder eingedampft.

Der rückständige Rest der Thierkohle kann nun noch mehrfache Benutzungen erleiden. Man schlämmt ihn durch gröbere Siebe, wo die Eisenreste, die in den Horn- und Lederwaaren enthalten waren, zum Theil gewonnen werden, und er kann an Stahlschmelzereien verwerthet werden, da es durch diese Passage in Stahl verwandelt worden ist. Die mehr eisenfreie thierische Kohle, die noch weiter geschlämmt und ausgewaschen wird, dient nach wiederholtem Glühen als ein guter Klärpulver, besonders für essigsaure Salze, wie bei der Bleizuckerfabrication. Andrerseits kann die mehr eisenoxydhaltige Kohle zur Entschwefelung des Schwefelkaliums dienen,

und sie leistet bei nachfolgender Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen sehr gute Dienste.

V. *Ueber die vortheilhaftere Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen.*

Wenn einmal die Mutterlaugen des blausauren Kali's zu überfüllt von Schwefelkalium- und Kieselerdegehalt sind, so ist es das Beste, sie nicht wieder anzuwenden zu diesem Behufe. Der Schwefelgehalt lässt sich zwar wie der Kieselerdegehalt ausscheiden, allein letzterer mit solchen Umständlichkeiten und solchem Zeitaufwande, dass es nicht Sache für den Fabricanten ist. Er müsste die entschwefelte Lauge der Luft aussetzen, damit sie Kohlensäure anzöge und in diesem Maasse Kieselerde fallen liesse, deren Filtration und Auswaschen noch weit schwieriger ist, da mit dem Auswaschen zugleich Wiederauflösung der Kieselerde verbunden ist. Demnach kann der Fabricant nicht darauf reflectiren, es zum Behufe der eisenblausauren Kalifabrication wieder zu reinigen, da ihm dieser Kaligehalt viel theurer zu stehen käme, als er ihn sich durch Ankauf verschaffen kann.

Ist der Fabricant des blausauren Kali's zugleich Farbenfabricant, so kann er diese Mutterlauge auf andere Weise viel vortheilhafter benutzen, besonders aber zu einem *weissen Farbenkörper*, der sehr gut unter die blauen Farben statt andrer weisser Beimengungen, als Alaunerde, taugt, da er sehr mild und leicht zerreiblich bleibt. Dann muss sie aber vorher entschwefelt werden. Diess geschieht folgendermaassen. Die Mutterlauge wird mit Wasser auf etliche zwanzig Grad Beaumé verdünnt. Hierauf setzt man nach und nach von den eisenoxydhydrathaltigen ungeglühten geschlämmten Rückständen bei erfolgtem Aufwärmen der Lauge zum Kochen hinzu, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung keinen braunen Niederschlag mehr, sondern einen weissen erzeugt, somit aller Schwefelgehalt gefällt ist.

Jetzt braucht man nur die Lauge von der in starker Quantität nöthig gewesenen Kohle durch Filtration und Auswaschen zu trennen, und man hat dann kieselsaures und kohlensaures Kali.

Um den damit zu erzielenden Farbenkörper zu bekommen,

schlägt man mit dieser Auflösung eine Alaunlösung nieder, und man erhält eine sehr durch die Kieselerde im Gewicht vermehrte (kieselsaure) Alaunerde, die zu einem äusserst zarten sehr weissen und milden Pulver für sich, und in Verbindung mit Farben eben so zart auftrocknet. Ein eben solcher, noch lockererer Niederschlag wird gewonnen, wenn man statt Alaun *schwefelsaure Bittererde* nimmt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags ist um so grösser, je grösser der Kieselerdegehalt der Lauge war.

Würde man die Lauge unentschwefelt anwenden wollen, so würde der Niederschlag durch Schwefeleisen schmuzig, wenn der Alaun oder die Bittererde nur im geringsten eisenhaltig gewesen wäre.

Ist eine Seifensiederei etwa mit einer solchen Fabrik vereinigt, so kann man diese Lauge auch ätzend machen und sie zum Seifensieden mit benutzen, auf welche Art man dann kieselerdehaltige Seife bekommt; denn die Kieselerde scheidet sich während dem Verseifen aus. Auch kann man zu diesem Behufe die entschwefelte Lauge vorher der Luft aussetzen, dass Kieselerde niederfalle. Man kann sie dann (die Kieselerde nämlich) unausgewaschen der Seife zusetzen, wenn sie ausgeschöpft wird, und man erhält eine kieselerde- und kohlensaures Kali haltige Seife, die sehr gut reinigt.

II.

Chemische Untersuchung der Steinkohlen von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Der seit einigen Jahren bei Gittersee im aufsteigenden Kohlengebirge des rechten Ufers der Weiseritz in lebhaften Betrieb gesetzte Steinkohlenbergbau gab Veranlassung zu nachfolgenden Untersuchungen der daselbst brechenden Steinkohlen, sowohl in rein wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht.

Da die Gitterseer Steinkohlen bisher keiner solchen Prüfung unterworfen worden waren, so schien es mir nicht unwichtig, diesem Mangel durch eine sorgfältige Bearbeitung derselben abzuhelfen, und dadurch die nähere Kenntniss sächsischer Steinkohlen zu vermehren.

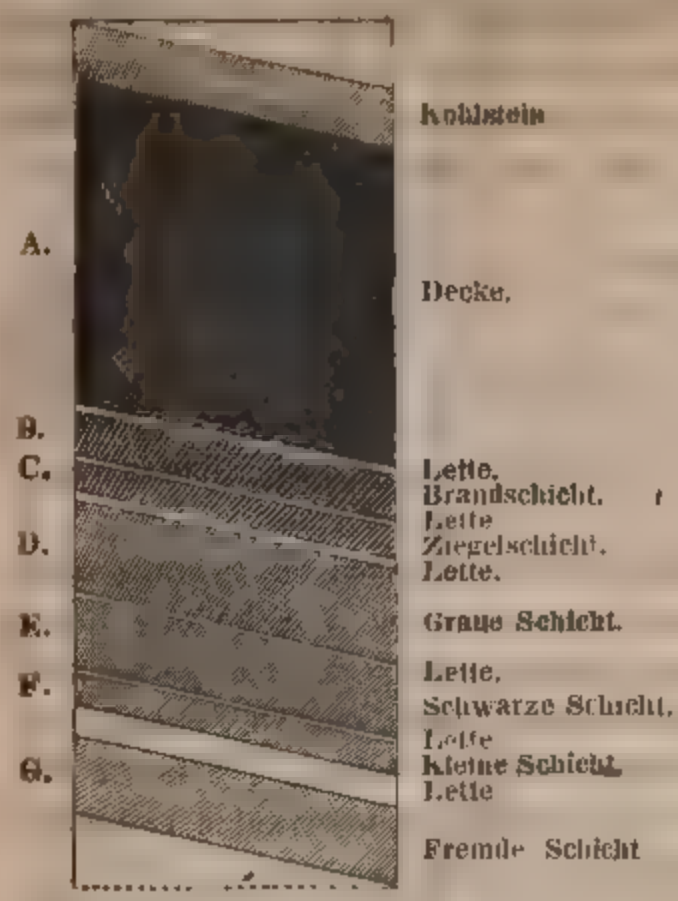
Wenn es mir nun überdiess bei dieser Untersuchung gelang, die Varietät der Schieferkohlen, welche man harten Schiefer nennt, genauer zu bestimmen und unter dem Namen anthracitische Schieferkohle aufzustellen, so darf ich hoffen, es werde die nachstehende Arbeit den Lesern dieses Journals nicht unwillkommen sein.

Ich verschaffte mir zu den vorhabenden Prüfungen im Kleinern Steinkohlen in 7 Varietäten der 7 Schichten des in Betrieb genommenen Hauptflötzes, und zu den technischen Untersuchungen im Grössern eine Fuhre von 28 Scheffeln sogenannten weichen Schiefers, welcher indessen, wie die Untersuchung lehrte, auch anthracitische Schieferkohle und selbst hie und da fein eingemengten Anthracit enthielt.

Die 7 Varietäten der Schwarzkohle waren nach den Schichten von A bis F, wie es die S. 16 folgende Zeichnung nachweist.

Zur Beurtheilung des Vorkommens der untersuchten Steinkohlen kann ich nachstehende bergmännisch-geognostische Notizen vorausschicken:

Das Fallen der Steinkohlenflötze bei Gittersee ist von Norden gegen Süden, das Streichen natürlich von Westen in Osten; doch ist die Linie in der bis jetzt erforschten Gegend so gekrümmt, dass die Curve von West durch Nord nach Ost sich rundet. Es sind drei Flötze bekannt. Die 7 Muster von Steinkohlen, welche ich zur Untersuchung erhielt, gehören dem ersten Flötze an, und es sind die bezeichneten Kohlenschichten A bis F nur durch schwache Lettenlagen von einander gesondert. Die Mächtigkeit variirt von 9 bis 17 Ellen, und es ist das Verhältniss der verschiedenen Kohlenschichten ungefähr so, wie es die folgende Abbildung angiebt.



Die mir zugekommene oben erwähnte Fuhre weichen Schiefers bestand aus einem Gemenge der drei oberen Schichten. Die untern Schichten geben gewöhnlich mehr harten Schiefer von der Beschaffenheit des Musters von d. Schicht D. In dem Probestück von der Schicht F fand ich sichtbar eingemengten Anthracit. Der Abfall bei der Gewinnung der Kohlen aller Flötze heisst Kalkkohle.

Das Flötz liegt bei dem jetzigen Hauptförderungsschachte etwa 93 Lachter unter Tage. Das zweite Flötz, $2^1/_2$ Lachter tiefer liegend, ist an diesem Puncte nur etwa 1 Elle mächtig, und dessen Kohlen sind von zu geringer Qualität, weshalb dieses Flötz nicht als bauwürdig erachtet wird. In einer weitern Entfernung bei Coschitz ist es auch durchfahren und ebenfalls unbrauchbar befunden. Dagegen zeigte sich ein drittes Flötz bei Coschitz, etwa 6 Lachter unter dem zweiten liegend, gut und erweckt die besten Hoffnungen.

Der nördliche Ausstrich der Steinkohlen liegt auf dem Sienit, von welchem sich auch in dem Kohlengebirge scharfkantige Stücke vorfinden. Die auch in demselben vorkommenden abgerundeten Geschiebe sind grösstentheils Porphyr. Zwischen dem ersten und zweiten Flötze fanden sich kürzlich sehr grosse Geschiebe von Hornporphyr und in der Bergart Schwefelkies-, Kalkspath- und Bleiglanzadern, wie letztere auch zuweilen in der Steinkohle vorkommen.

Da, wo jetzt gebauet wird, liegt über der Steinkohle nur Schieferthon in mannigfachen Varietäten von rother, blauer und grünlicher Farbe, mehr oder weniger Sand, überall aber

Kalkspath *) enthaltend, welcher in den Kämmen schön krystallisirt auftritt. So findet er sich auch in den Rücken, welche die Kohle häufig durchsetzen, mit Schwefelkies. Man ersieht aus Allem, dass das Gebirge von Gittersee nicht merklich von dem Steinkohlengebirge der ganzen Umgegend abweicht, obgleich der Angriffspunct schon sehr entfernt von den andern Steinkohlenwerken des Plauenschen Grundes liegt. Südlich, also in der ungefähr 17 Grad einschliessenden Falllinie, tritt das Rothliegende über den Schieferthon und bildet das bis auf 45 Lachter ansteigende Terrain, in welchem der erste Versuchsbau im Jahre 1828 unternommen wurde. Dort kennt man das Conglomerat, den Thonstein und den Schieferthon bis auf 200 Lachter Teufe.

Nach vorstehenden Bemerkungen gehe ich nun zur Mittheilung der Untersuchung der Gittersee Steinkohlen selbst über.

1. *Bezeichnung und Bestimmung der Steinkohlen der 7 bezeichneten Schichten.* **)

A) Steinkohlen von der obern Schicht (Decke).

Dicke und undeutlich schiefrige Grobkohle mit eingemengter Pechkohle, ziemlich weich und leicht zerreibbar. Spec. Gew. = 1,48.

B) Von der zweiten Schicht (Brandschicht).

Schieferkohle mit bedeutenden Streifen von Pechkohle. Spec. Gew. = 1,24.

C) Von der dritten Schicht (Ziegelschicht).

Schieferkohle mit eingemengter Faserkohle. Spec. Gew. = 1,20.

D) Von der vierten Schicht (Grauschicht).

Harte, schwerer als A zerreibliche Schieferkohle, von glänzendem, fast pechkohlenähnlichem Ansehen, deren schwarze Farbe zwischen der der Pechkohle und des Anthracits das Mittel

---

*) Dass die Steinkohlenmassen dieses Flötzes reich an eingemengtem kohlensaurem Kalk sind, wird man weiter unten nachgewiesen finden.

**) Bei dieser Bestimmung war mir mein verehrter Hr. College, Prof. Naumann d. Aeltere, mit behülflich.

hält. Der Bruch dieser Kohle zeigte sich mehr uneben und nur hie und da kleinmuschlig. Spec. Gew. = 1,37.

E) Von der fünften Schicht (schwarze Schicht).

Gemeine Schieferkohle mit einzelnen Faserkohlenadern. Spec. Gew. = 1,25.

F) Von der sechsten Schicht (kleine Schicht).

Harte Schieferkohle mit Pechkohle (Anthracit?) ähnlichen Lagen. Spec. Gew. = 1,42.

G) Von der siebenten Schicht (fremde Schicht).

Schieferkohle mit vorwaltenden Pechkohle ähnlichen, wahrscheinlich anthracitartigen Lagen und etwas Faserkohle. Spec. Gew. = 1,350.

2. *Untersuchung der Gewichte eines gegebenen Maasses der Steinkohlen-Varietäten.*

Von jeder Sorte der Steinkohlen wurde eine Quantität von 2 Pfd. *) gröblich zerstossen und durch Sieben in linsengrosse Graupen und in Pulver zerlegt. Sowohl die Graupen als auch die Pulver wurden nach 6 Par. Cub. Zoll Maass vermessen und verwogen. Jede Messung und Wägung wurde, um die etwaigen Differenzen auszugleichen, 3mal unternommen. Die Abweichung in den Gewichten des gewonnenen Maasses war unbedeutend. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate nach dem arithmetischen Mittel aufgestellt:

---

*) Leipz. Gewicht.

6 P. C. Z. von	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
a. Gewicht nach Granen	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran
b. Graupen	1810	1625	1705	1695	1630	1755	1610
= 1 Cub. Zoll	301,66	270,83	284,16	282,50	271,66	292,50	268,33
c. Pulver	1633	1580	1560	1500	1269	1480	1350
= 1 Cub. Zoll	272,16	262,22	260,0	250,0	216,00	246,66	225,6
Gewicht eines Dresdner Scheffels der Graupen berechnet =	1,870 Centner à 110 Pfd.	1,679	1,761	1,751	1,684	1,813	1,663
Mittleres Gewicht aller Graupen-Sorten	Der Pariser Cub. Zoll wiegt 281,52 Gran. Der Dresdner Scheffel à 5238 C. Z. 1,745 Centner.						

Für die Berechnung der ökonomischen Verhältnisse liess ich einige Scheffel der gemengten Steinkohlensorten, wie sie von dem Kohlenwerke zu Gittersee abgefahren worden, verwiegen, und es wurde das Gewicht des Dresdner Scheffels = 191 Pfund 24 Loth = 1 Ctr. 81 Pfd. 24 Lth. = 1,743 Centner gefunden.

3. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlen auf ihre in Wasser löslichen Bestandtheile.*

Ich liess 200 Gran jeder Sorte des Steinkohlenpulvers mit 2000 Gran destillirten Wassers eine halbe Stunde lang sieden und die Decocte heiss filtriren. Letztere wurden sodann mit verschiedenen Reagentien geprüft und dabei die in nachstehender Tabelle aufgestellten Reactionen erhalten:

Reagentien und Grad ihrer Reaction.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Salpetersaurer Baryt	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	Spur einer weissen Trübung	desgl.	desgl.	0	0	0	0
Kaliumeisencyanür	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Curcuma und Lakmus							

Es ergiebt sich aus den vorstehenden Prüfungen, dass alle Steinkohlensorten schwefelsauren Kalk eingemengt enthalten, und zwar zeigte sich der stärkste Gehalt desselben in den Kohlen A, B, C, ein mittlerer in E, F, G und ein geringerer in D. Da das Ammoniak nur Spuren eines weissen Niederschlags gab, so kann ein Gehalt der Steinkohlen an Thon- und Kalksalzen nur unbedeutend sein. Die Spur von Chlorverbindungen (wahrscheinlich Chlorcalcium) in den untersuchten Steinkohlen zeigte sich nicht grösser als in den wässrigen Decocten aller Fossilien der Flötzformation. Eisensalze, wie Eisenvitriol, fanden sich in keiner der Steinkohlensorten.

4. *Untersuchung der Steinkohlensorten auf die Menge und Art der Coaks, welche sie geben können.*

Es wurden von jeder Sorte derselben 6 Par. Cub. Zoll des oben unter 1 angegebenen und gewogenen gröblichen Pulvers in hessischen bedeckten Tiegeln der bekannten Verkohlungsart bei Rothglühhitze übergeben. Nach Beendigung der Coaksbereitung fanden sich in sämmtlichen Tiegeln die zu einem Stück zusammengesinterten Coaks, welche zuerst gewogen, sodann zerschlagen, nach ihrem äussern Ansehen beurtheilt und darauf zu Linsengrösse zerstossen und vermessen wurden. Die Resultate dieser Versuche zeigt nachstehende Tabelle.

Steinkohlen-Sorten.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Maass der eingesetzten Steinkohlen	6 Par. Cub. Zoll.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Gewicht derselben	1810 Gran	1625 Gr.	1705 Gr.	1695 Gr.	1630 Gr.	1755 Gr.	1610 Gr.
Gewicht der erhaltenen Coaks	1237 Gran	1103 Gr.	1130 Gr.	1277 Gr.	1123 Gr.	1250 Gr.	1080 Gr.
Procentales Gewichts-ausbringen	68,3	67,8	66,2	75,3	68,8	71,2	67,2 Mittel 69,2
Maass der erhaltenen Coaks	6,2 Par. Cub. Zoll	5,6	5,5	6,1	6,0	5,8	5,4 Mittel 5,8
Aeusseres Verhalten der Coaks	gesintert, grau, halbmetallisch glänzend, sehr wenig porös	der vorigen gleich, nur etwas matter und poröser	völlig gesintert, etwas porös, erdig, halbmetallisch glänzend	gesintert, aber matt, und die einzelnen Coakstheile zeigend	gleich A, jedoch nicht so gleichförmig gesintert	gesintert, mit eingemengten *glasglänzenden Stückchen*	völlig gesintert, metallisch. erdiger Glanz, ziemlich porös.

Diesem nach enthalten die Coaks der Steinkohlen A in 100 Gewichtstheilen 69,1; B 66,5; C 60,2; D 72,0; E 70,6; F. F 65,6 und G 63,9 Kohlenstoff und im Durchschnitt 66,92 Kohlenstoff und 33,08 erdige Theile. Es würden sich daher die Steinkohlen D und E am besten zur Coaksbereitung eignen. Die rohen Steinkohlen enthalten vermöge vorstehender Verkohlungsversuche im Durchschnitt 17,19 flüchtige und brennbare Theile, nebst 22,81 Asche. Ein Glättreductionsversuch mit dem Gemenge sämmtlicher rohen Steinkohlen nach Berthier gab 67,1 Kohlenstoff und ein zweiter mit den gemengten Coaks 66,5 desselben an, woraus sich ergiebt, dass von dem Kohlenwasserstoff roher Brennmaterialien wenig zur Desoxydation des Bleioxyds gelangt, sondern sich unzersetzt verflüchtigt.

6. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlenaschen.*

a) Prüfung derselben durch Einkochen mit Wasser.

Um die durch Löslichkeit in Wasser sich ergebenden Salze der zu untersuchenden Aschen zu erforschen, wurden 100 Gran jeder Sorte fein gerieben und mit 3000 Gran Wasser einige Stunden lang in der Siedhitze erhalten. Nach der Filtration der Decocte prüfte ich die Filtrate mit verschiedenen Reagentien und fand ihr Verhalten, wie es nachstehende Tabelle des Nähern nachweist.

Reagentien.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Curcuma	bräunt sich etwas	etwas stärker	wie B.	wie A.	gleich A.	kaum merklich	wie F.
Lakmus	0	0	0	0	0	0	0
Kohlensäure	etwas Trübung	starke Trübung	gleich B.	gleich A.	gleich A.	Spur	Spur
Chlorbaryum	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmäs-sige	gleich F.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmäs-sige	gleich F.
Kaliumeisencyanür	keine Far-benverände-rung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	schwache Spur	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

Diesem nach enthalten die Coaks der Springkohlen des Cure
Gewichtstheilen 69,1; B 66,5; C 60,2; D 72,0; E 70,
F 65,6 und G 63,9 Kohlenstoff und im Durchschnitt 64
Kohlenstoff und 33,08 erdige Theile. Es würden sich
die Steinkohlen D und E am besten zur Coaksbereitung eig
Die rohen Steinkohlen enthalten ver[illegible] vorstehender Verk
lungsversuche im Durchs[illegible] [illegible]ohtige und brenn
Theile, nebst 22,[illegible] versuch mit
Gemenge säm[illegible] erthier
67,1 Koh[illegible] ngten Co
66,5 d[illegible] dem Kohl
was[illegible] xydation
B[illegible] ie.

Silberso
ie von
on Chlor

kstände.
knet und
chen mit st
Wenge übergossen
mit dieser Säure beobach
Jigerstücken zum gelin
Stunden in demselben erhalt
Verdünnung mit Wasser
der Masse und der unaufgelös
verschiedenen R
Bei dieser Prüfung wahrgenommenen
Tabelle:

Erscheinungen.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Grad des Aufbrausens	stark	sehr stark	wie B.	wie A.	desgl.	gar nicht	Spur.
Menge und Farbe der Rückstände	viel, braunroth	viel, hellgelb	wie B.	viel, graugelb	viel, grauweiss	viel, ocherfarbig	wie F.
Farbe des Filtrats	dunkel-braun	hellgelb	goldgelb	wie C.	desgl.	schwach gelblich	Spur
Verhalten des Filtrats mit Aetzammoniak	starker gelblicher Niederschlag	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	wie F.
mit Chlorbaryum	ziemlich starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittle Trübung	desgl.
mit kleesaurem Ammoniak	starke Trübung	sehr starke	wie B.	starke Trübung	desgl.	geringe	wie F.
Kaliumeisencyanür	starke, grünlich-blau	Trübung desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	dunkelblauer Niederschlag	desgl.

Der durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag wurde mit Aetzkalilauge aufgekocht, und es gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiaklösung *weisse Niederschläge* von *Thonerde.* Spuren von *Talkerde* fanden sich durch *phosphorsaures Natron* in dem Filtrat von der Fällung durch Aetzammoniak. Ausserdem wurde durch besondere Versuche *phorphorsaurer Kalk* in den Aschen aufgesucht. Ich liess die fein zerriebenen Aschen so lange mit Wasser auskochen, bis sie keine Spur von Gips mehr zeigten. Aus den davon verbleibenden Rückständen wurde der kohlensaure Kalk durch Essigsäure mittelst Digestion entfernt. Die auf diese Weise des schwefel- und kohlensauren Kalks beraubten Aschen gaben nun mit starker Salpetersäure digerirt Solutionen, in welchen sich aufgelöste *phosphorsaure Kalkerde* durch salpetersaures Blei und kleesaures Ammoniak leicht nachweisen liess.

Resultate aller vorstehenden qualitativen Prüfungen.

a) Die Aschen der Gitterseer Steinkohlen enthalten sämmtlich *schwefelsauren Kalk*, am meisten die der 5 oberen Flötze. Es ist derselbe schon zum Theil in den rohen Steinkohlen enthalten, mag aber auch zum Theil bei Einäscherung derselben durch Oxydation des eingemengten Schwefeleisens gebildet werden.

b) *Kohlensaurer Kalk.* Der stärkste Gehalt desselben findet sich in der Asche der Flötze B und C, ein noch immer reichlicher in den Aschen von A, D und E und ein geringerer in G. Die Asche von F hält nur eine Spur desselben.

c) Alle Aschen enthalten deutlich erkennbaren *phosphorsauren Kalk;* am wenigsten F und G.

d) *Thon- und Kieselerde* finden sich in allen Aschensorten als Thonsilicate, deren Thongehalt zum Theil durch Salzsäure auszuziehen steht, zum Theil in dieser Säure unauflöslich mit Kieselerde gebunden zurückbleibt. Den reichsten Gehalt an Thonsilicaten mit vorwaltender Thonerde enthielten die Aschen F und G. Mittle Gehalte finden sich in den Aschen A bis mit E.

e) Von *Talkerde* enthalten alle Aschen nur Spuren.

f) Ein bedeutender Gehalt von *Eisenoxydaten* ist in allen Aschen zu finden, der stärkste in A und der geringste in D und E.

g) Von *Chlor* findet sich nur eine Spur, sowohl in den rohen Steinkohlen als auch in deren Aschen als Chlorcalcium, wie in anderen Fossilien der Flotzformation.

Von Kali oder Natron hat sich in allen Sorten der Aschen keine Spur gefunden. Am merkwürdigsten ist es auch in geognostischer Hinsicht, dass die Steinkohlen der untern Flötze F und G eine so geringe Menge von Kalkverbindungen, dagegen vorwaltend mehr Thonerde enthalten. Dass der kohlensaure Kalk in den Steinkohlenvarietäten A bis mit E schon gebildet enthalten ist und nicht etwa durch den Verbrennungsprocess aus der Verbindung der Kalkerde mit einer organischen Säure (z. B. aus humussaurem Kalk) entsteht, fand ich durch Behandlung der gepulverten Steinkohlen mit Salzsäure im Gasentbindungsapparat. Es entband sich bei dieser Behandlung schon in der Kälte eine bedeutende Menge Gas, und bei bis zum Sieden erhöhter Wärme wurde noch ein Antheil Gas mehr ausgetrieben.

Das entwickelte Gas verhielt sich bei der Prüfung als *kohlensaures*. Es wurde bis auf einen kleinen Rest von Atmosphärgas durch Barytwasser unter starker Trübung absorbirt. Von Schwefelhydrogen, welches bei der Erhitzung der Steinkohlenpulver mit Salzsäure, wenn sie Schwefeleisen eingemengt enthalten hätten, sich hätte bilden müssen, fand sich bei der Prüfung des Gases mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei keine Spur. Die von dem Steinkohlenpulver abfiltrirte salzsaure Auflösung gab nach ihrer Abstumpfung mit Aetzammoniak einen so starken Niederschlag mit kleesaurem Ammoniak, dass der dadurch angezeigte *reichliche Kalkgehalt* nicht etwa dem durch salzsaures Wasser aus den Steinkohlen ausgezogenen Gipse zuzuschreiben war. Es enthalten demnach die Gitterseer Steinkohlen der Flötze A bis mit E eine bedeutende Quantität fein eingemengten *kohlensauren Kalk*, von welchem ein geringer Antheil bei ihrer Verbrennung und Durchglühung der Aschen in Aetzkalk verwandelt wird.

*) *Untersuchung der Steinkohlen durch Verkohlung in der Retorte in Verbindung mit Destillation und Gassammlung.*

Da es mir an der nöthigen Zeit, um alle 7 Varietäten der Gitterseer Steinkohlen auf ihre Destillate und Gase durch

Retortenverkohlung zu prüfen, mangelte, so wurden nur 1) gleiche Gemenge aller Steinkohlen und überdiess 2) die hart Schieferkohlen D dieser Prüfung unterworfen. Zu der beso deren Untersuchung letztgenannter Kohle veranlasste mich Erscheinung, dass diese durchaus stark glänzende und desha pechkohlenähnliche, aber härtere Steinkohle die meisten Coaks Tabelle S. 23.) von der geringsten Sinterung gegeben hatte. konnte mithin keine wahre Pechkohle sein, welche bei der Ve kohlung stark sintert und aufschwillt, mithin mehr Maass, ab wenig Gewicht an Coaks als Schieferkohle giebt. ferner auch der Erdengehalt dieser Steinkohle nicht grös als der der übrigen Steinkohlen war, so konnte man ein grösseren Kohlenstoffgehalt dieser Steinkohle vermuthen, un diese Vermuthung wurde, wie man weiter unten sehen wi durch das Experiment bestätigt.

Versuch 1. Es wurden 1000 Gran des gleichen Gemeng aller Steinkohlenvarietäten in lufttrocknem Zustande in ein kleinen Porcellanretorte zur destillirenden Verkohlung in ein kleinen Windofen eingelegt und die Retorte mit einer gläse nen mit Eis umgebenen, tubulirten Vorlage in Verbindung g bracht. Durch ein in den Tubus der Retorte gekittetes En bindungsrohr wurde das Gas abgeleitet und aufgefangen. D Temperatur des mit ein wenig Schwefelsäure versetzten Sper wassers wurde auf 10° R. gehalten und der Barometerst zeigte 26,' 10,'' 2. Die verkohlende Destillation betrieb i bei mässiger Rothglühhitze, welche nur gegen Ende des Pr cesses etwas verstärkt wurde.

Es gaben nun 1000 Gran des Steinkohlengemenges:

Coaks	705 Grn.
Ammoniakalisches, öliges Wasser	128 Grn.
Theer	31 Grn.
Gase, 620 P. C. Zoll, für deren Gewicht zu berechnen bleibt	136 Grn.
	1000 Grn.

Es traf mithin das Gewicht der Coaks mit dem in d Tabelle S. 23. aufgestellten mittleren Gewicht = 69,2 p. C nahe zusammen, und die geringe Differenz ist wohl mehr d abweichenden Mengung der Steinkohlentheile als Fehlern b der Untersuchung zuzuschreiben. Nachdem den Gasen durc

Schütteln mit Kalkmilch ihr Gehalt an kohlensaurem und hydrothionsaurem Gase entnommen war, verbrannten dieselben mit stark leuchtender Flamme und es stand zu hoffen, dass die Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung sich brauchbar erweisen dürften *). Von Theer hat man vermöge dieses Versuches 3 Pfd. 14 Lth. aus dem Centner Steinkohlen zu rechnen.

Das bei der Destillation der Steinkohlen ausgebrachte Wasser betreffend, ist zu bemerken, dass die gröblichen Pulver der lufttrocknen Steinkohlensorten bei 80° R. völlig abgetrocknet, an noch adhärirendem Wasser verloren: A. 4,0 p.C., B. 5,0, C. 5,0; D. 4,0; E. 4,5, F. 4,0 und G. 4,0, also alle Sorten gemengt 4,5 p.C. d. i. auf 1000 = 45.

Es gaben also, wie sich aus der Vergleichung aller Versuche ergiebt, 1000 Grn. der gemengten Gitterseer Steinkohlen bei vorstehendem Verkohlungsprocesse:

Kohlenstoff	476,9	= 705,0 Coaks.
Gips und Erden	228,1	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff		136,0 in den Gasen.
Adhärirendes Wasser	45,0	
Gebundener Coak, erzeugtes Wasser nebst kohlen- und essigsaurem Ammoniak	83,0	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff im Theere	31,0	
	1000,0.	

Versuch 2. 1000 Gran der harten Schieferkohle D. gaben, auf dieselbe Weise behandelt:

Kohlenstoff	540,0	= 765 Coaks.
Erden	225,0	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff		91,8 in den Gasen.
Latus	856,8.	

*) Man wird weiter unten finden, dass sich diese Erwartung bei einem Grossversuche in der Gasbeleuchtungsanstalt auf der Halsbrücke bestätigte.

Transport	856,8.
Adhärirendes Wasser	40,0
Gebundenes Ammoniak	74,5
Theer	28,7
	1000,0.

Es erwies sich also diese stark glänzende Steinkohle, wie schon oben bemerkt, keineswegs als Pechkohle. Sie enthält 63,1 in 1000 = 63,1 p. C. mehr Kohle als das Gemenge aller Sorten und im Verhältniss weniger Hydrogenverbindungen und wird daher bei der Feuerung etwas mehr Glühhitze und etwas weniger Flamme geben.

8. *Wiederholungen der Einäscherungsversuche auf der Halsbrückner Schmelzhütte.*

Da jede der Steinkohlensorten der 7 Schichten aus einem Gemenge verschiedener Steinkohlenspecien (s. S. 1.) besteht und die zur Untersuchung verwendeten grössern Stücke vielleicht an verschiedenen Stellen quantitativ verschieden gemengt sein konnten, so liess ich der Sicherheit wegen die Einäscherungsversuche mit rohen Steinkohlen einer jeden Sorte sowohl für sich, als auch ein Gemenge aller Sorten Coaks nach der auf unsern Hütten gewöhnlichen Art probiren, wobei ich zugleich die Absicht hatte, die auf den Hütten gebräuchliche Art, den Aschengehalt der Steinkohlen und Coaks zu bestimmen, mit meiner Einäscherungsmethode zu controliren. Der Hüttenmeister Schneider hatte die Gefälligkeit, die Ausführung dieser Proben zu besorgen. Ich übergab zu diesem Behufe einen Antheil der ofentrocknen Gröben von einem halben Pfunde jeder Steinkohlenvarietät, so wie die gemengten Coaksgröben der neuen Untersuchung. Das Probirverfahren auf den Hütten ist nun folgendes: Man wiegt einen 100pfündigen Probircentner des Brennmaterials gepulvert in einem Thonscherben (Röstscherben) unter die Muffel und lässt das Pulver bis zu völliger Einäscherung ruhig in dieser Feuer stehen. Erstere erfolgt nun während eines zweistündigen Glühens der Muffel bei der geringen Menge des Pulvers mit Vermeidung jeden Verlustes *ohne Aufrühren* vollkommen.

Es gaben nun bei diesen Versuchen:

100 Pfd. der Steinkohlen		A. 21	Pfd. Asche.
„	„	B. 22	„
„	„	C. 27	„
„	„	D. 22	„
„	„	E. 21	„
„	„	F. 25	„
„	„	G. 22	„

Mittler Gehalt = 22,85 p.C. Asche.

Es ergiebt sich nun aus der Vergleichung des Resultates dieser Proben mit dem durch meine Versuche (s. oben 5.) erhaltenen, völlige Uebereinstimmung bis auf kleine Bruchtheile; nämlich ich fand in 100 im Mittel 22,81 p.C. und die Hüttenprobe gab 22,85 p. C. Asche der getrockneten Steinkohlen. Die noch feuchten Kohlen gaben natürlich weniger, nämlich 17—18 p.C. Asche. Ziemlich nahe, doch nicht ganz so scharf, traf die Probe über den Aschengehalt der Coaks zu. Ich erhielt (s. Tabelle S. 25.) im Mittel 33,09 p.C. Asche; durch die Probe auf der Hütte wurden aber 35 p. C., mithin 1,91 p. C. mehr erhalten. Demnach wäre das Mittel des Aschengehaltes der Coaks von Gitterseer Steinkohlen aller Flötze gemengt auf 34,045 p.C. zu rechnen.

Es wären also, wie schon oben bemerkt wurde, die Kohlen der Flötze D und E, erstere auch wegen ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes, zur Coaksbereitung zu verwenden.

9. *Versuch über die Anwendbarkeit der Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung.*

Es wurden in der Halsbrückner Gasbeleuchtungsanstalt 1 Scheffel = 191 Pfd. L. der angelieferten gemengten Steinkohlen der Gasretorte übergeben und wie gewöhnlich das Gas entbunden und gewaschen. Man erhielt dabei 750 C. F. recht hell brennendes Leuchtgas, 1,15 Scheffel Coaks von 133 Pfd. Gewicht und 3½ Dresdner Kanne = 7,3 Pfd. Theer.

Mithin giebt 1 Pfd. der Steinkohlen 3,82 C. F. gewaschenes Leuchtgas und sie zeigen sich zur Gasbeleuchtung vollkommen anwendbar, auch stimmt das Coaksausbringen nach dem Gewicht recht genau mit meinem S. 23. aufgestellten Resultate überein. Ich erhielt aus 100 gemengten Steinkohlen 69,2 p.C. Coaks. Die Gasretorte gab 70 p. C. Die Volumen-

zunahme war bedeutend grösser als bei meinem Versuch Kleinen, welches wohl daher rühren mag, dass ich die Co zu Erbsengrösse zerstückt vermaass, wo sie hingegen der Retorte in grössere Stücken zerschlagen vermessen w den. Uebrigens bemerkt der Herr Amalgamirmeister in se Anzeige über diesen Versuch, dass das erzeugte Gas et heller, als das aus Döhlner Steinkohlen bereitete, geleuc habe. Ist dem wirklich so — was zuerst durch genaue p tometrische Versuche zu erörtern stände — so wäre diese scheinung wohl dem grösseren Kohlengehalte, wie derselbe w. o.) gefunden wurde, zuzuschreiben und man könnte nehmen, dass die Steinkohle D mehr Doppeltkohlenhydroge geliefert habe.

Aus der Vergleichung der im Grossen erhaltenen, Kalkmilch gut gewaschenen Menge von Leuchtgas mit der sammten Gasmenge, welche ich bei meinem kleinen Vers (s. w. o.) erhielt, ergiebt sich Folgendes:

a) 1000 Gran der gemischten Kohlen gaben im Gro 860 C. Z. Leipz. gutes Leuchtgas.

b) 1000 Gran derselben Kohlen lieferten mir 620 Pa C. Z. = 933 Leipz. C. Z. gemischtes Gas.

c) Es sind mithin durch das Waschen 73 C. Zoll L. kohlensaurem und Schwefelhydrogengase = 7,82 Maassprc absorbirt worden. Wenn nun die meisten Steinkohlengase 3—4 Maassprocent durch das Waschen mit Kalkmilch verlie so lässt sich die grössere Menge von absorbirter Kohlens leicht durch den grössern Gehalt mehrerer Varietäten Gitterseer Kohlen an kohlensaurem Kalk erklären.

10. Versuche über den Harzgehalt der Gitterseer Steinkohlen.

Dass mehrere der Schwarzkohlenarten schon gebildetes Har enthalten, welches zum Theil die Ursache des Backens der ben bei der Coaksbereitung ist, habe ich in meiner Abhandl

---

*) Um noch einige Eigenschaften des Schwarzkohlenharzes her kennen zu lernen, habe ich eine besondere Untersuchung besten Pechkohle in Arbeit, deren Resultat ich nächstens bek machen werde.

Beiträge zur Kenntniss backender Steinkohlen, s. Erdmann's und Schweigger-Seidel's *Journal für praktische Chemie* Bd. 7. S. 4, nachgewiesen. Um diesen Harzgehalt in Gittersee Steinkohlen aufzusuchen, unterwarf ich zwei Sorten derselben, die des Flötzes A und D, einer Extraction mit Schwefeläther *).

Es wurden 100 Gran jeder Sorte zu dem feinsten Pulver gerieben und in Glaskolben mit 1000 Gran Schwefeläther übergossen und 3 Tage lang mit diesem Lösungsmittel in der Zimmertemperatur 12 — 16° R. + erhalten. Während dieser Zeit schüttelte ich die Kolben mit ihrem Inhalt einige Male, unter Erwärmung bis nahe zum Sieden des Aethers, um. Am 4ten Tage wurden die Proben filtrirt und so lange mit Aether ausgesüsst, bis letzterer wasserhell abtröpfelte.

Nach Verdunstung des Aethers in dem von mir angegebenen Helmapparate erhielt ich auf den tarirten Abdampfschälchen aus 100 Gran

der Steinkohlen A. 7,2 Gran und
aus eben so viel der Steinkohlen D. 1,5 Gran Harz.

Die Steinkohle A liess sich leicht zerreiben und hatte bei der Digestion den Aether ziemlich stark braun gefärbt. Die Steinkohle D hingegen verhielt sich hart und schwer zerreibbar und gab nur eine schwach gefärbte Aetherlösung. Durch vorstehende Untersuchung wurde nun nicht allein der Harzgehalt in Schwarzkohlen bestätigt, sondern es erwies sich auch — übereinstimmend mit den Untersuchungen 7, S. 22, 23, 24 und 26 — *dass die Steinkohlen D* (sogenannter harter Schiefer) *kohlenreicher, aber wasserstoffärmer* als die weichern, Pechkohle enthaltenden, sind.

Man kann daher wohl füglich den harten Schiefer als eine eigenthümliche Varietät mit dem Namen *anthracitische Schieferkohle* bezeichnen. Sie glänzt zwar stark, aber ihre Farbe ist nicht so dunkel wie die der Pechkohle, und der Glanz nähert

---

*) Früher wendete ich den Schwefelalkohol zur Extraction des Steinkohlenharzes an. Da ich aber seitdem gefunden habe, dass der viel wohlfeilere Schwefeläther dieselben Dienste leistet, so bediene ich mich jetzt vorzugsweise desselben.

sich etwas dem metallischen. Vom Anthracit unterscheidet sie sich durch die Producte der Destillation bei der Verkohlung. Eingemengter Anthracit ist in ihr nicht, wie in der Steinkohle des Flötzes F, wahrzunehmen, sondern ihr Gehalt an hydrogenfreiem Kohlenstoff ist innig mit wasserstoffhaltiger Kohle gemengt.

11. *Untersuchung der Gitterseer Steinkohlen auf Humus oder dessen Säure.*

Um in Erfahrung zu bringen, ob sich in einer der Steinkohlensorten Humus oder Humussäure finde, liess ich 100 Gr. von jeder Sorte mit Aetzkalilauge aufsieden und einige Stunden lang im Sieden erhalten. Die gekochten Massen wurden hierauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Filtrate waren *farblos* und gaben, mit Salzsäure gesättigt, einen geringen weissflockigen Niederschlag, welcher sich durch einige Tropfen im Uebermaass zugesetzter Säure wieder auflöste. Die bis neutral gemachten Filtrate gaben, mit einigen Metallsolutionen geprüft, keinen humussauren Niederschlag; wohl aber wurden sie sämmtlich durch Salmiaklösung mehr oder weniger weiss getrübt und der sich setzende Präcipitat wurde leicht als Thonerde erkannt, wonach sich die Abwesenheit der gesuchten Humusverbindungen völlig ergab.

12. *Wasserverdampfungs-Versuche mit den gemengten Gitterseer Steinkohlen.*

a) Versuche im chemischen Laboratorium.

Zu diesen und ähnlichen Versuchen über die Heizkraft der Brennmaterialien habe ich einen besondern tragbaren Windofen verfertigen lassen. Es ist ein mit einem Roste versehener cylindrischer Ofen von Schwarzblech. Damit derselbe wenig oder gar keine Wärme durchlasse, ist derselbe mit einem 6 Zoll weiteren Blechcylinder eingefasst und der Raum zwischen beiden Cylindern ist mit Kohlenlösche, fest eingestampft, als schlechtem Wärmeleiter, gefüllt. Zwischen beiden Cylindern wird oben ein genau passender Deckel, zum Verschluss der Kohlenlösche eingelegt. Ueber dem inneren Feuerungscylinder ist das flache Abdampfungsgefäss von Gusseisen angebracht. Das zur Verdampfung bestimmte Wasser wird nur im gelinden Sieden, durch vorsichtiges nicht überhäuftes Nachlegen der Brennmaterialien erhalten.

Auf diese Weise untersucht, konnten durch 3,5 C. F. = 142,5 Pfd. der Steinkohlen von Gittersee, im Grossen abgeliefert, 100 Pfd. Wasser verdampft werden. Um 100 Pfd. Wasser zu verdampfen, gingen mithin 35,56 Pfd. Steinkohlen auf.

Bei einem ähnlichen Versuche mit Schieferkohlen von Döhlen wurden auf 100 Pfd. Wasser 0,78 Scheffel oder dem Gewicht nach 33,4 Pfd. derselben verbraucht.

b) Siedeversuch in dem königlichen Quicksalzsiedewerke an der Halsbrücke.

Dieser Versuch wurde auf meine Anordnung durch Herrn Siedemeister Hamann mit Sorgfalt angestellt und mir über dessen Erfolg nachstehende Anzeige eingereicht:

„Mittelst 7½ Scheffel à 4,7 C. und 190 Pfd. an Gewicht wurden in 72 Stunden 176 Cubikfuss 19grädiger Amalgamirlauge bis auf 96 C. F. 36grädiger Gutlauge eingedampft und wie gewöhnlich 5½ Centner trocknes krystallisirtes Quicksalz erhalten. Die Gitterseer Steinkohlen zeigten sich etwas schwerer entzündlich, wahrscheinlich ihrer bemerklichen grössern Dichtigkeit wegen (der Scheffel Döhlner Schieferkohlen wiegt durchschnittlich 180 Pfd.), gaben eine kürzere Flamme (aber desto mehr Glühfeuer) als die gewöhnlich gebräuchlichen Kalk- und Schieferkohlen und würden, wenn man sie wie die Kalkkohlen zu 10½ Gr. auf dem Siedewerke erlangen könnte, ein gutes Siedematerial abgeben.“

Vorstehender Anzeige zufolge wurden durch 7½ Scheffel der fraglichen Steinkohlen = 35,25 C. F. = 1425 Pfd. an Wasser verdampft 80 C. F. = (à 48 Pfd.) 3840 Pfd.; oder 100 Pfd. Wasser bedurften zu ihrer Verdampfung 37,1 Pfund Steinkohlen, welches mit dem Resultat meines Versuches a. ziemlich übereinstimmt. Dass bei dem Sieden im Grossen 1,54 p. C. mehr Steinkohlen aufgingen, rührt offenbar von etwas mehr Wärmeverlust, als im Calorimeterofen stattfinden konnte, her.

Da man nun gewöhnlich auch im königlichen Siedewerke 7½ bis 8 Scheffel anderer Steinkohlensorten aus dem Plauenschen Grunde zu einem Sude verbraucht, so ergiebt sich daraus in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, dass die Heizkraft der Gitterseer Steinkohlen überhaupt der andrer Steinkohlensorten des Plauenschen Grundes gleichkommt, und wenn sie unter

Siedepfannen weniger flammen, so wird dieses durch die lang und gut glühende Kohle nach ihrem Abflammen ersetzt.

c) Verdampfungsversuch mit Coaks im Laboratorium.

Um das Verhältniss der Heizkraft der Coaks zu der der rohen Steinkohlen, mithin auch das Verhältniss der Wirkung der Flamme einer gegebenen Menge von Steinkohlen im Vergleich mit der Glühhitze, welche sie geben können, kennen zu lernen, wurden 35,56 Pfd. gemengter Steinkohlen der grösseren Lieferung in einer Gasretorte vercoakt. Man erhielt dadurch 24,5 Pfd. Coaks = 68,8 p. C. Coaks. Durch dieses Quantum wurden 73,4 Pfd. Wasser in dem oben beschriebenen Apparat verdampft. Es verhielt sich mithin die Heizkraft des Flammenstoffs dieser Steinkohlen wie 26,5 zu 73,5. Sie geben also ¼ reichlich Flammenhitze und knapp ¾ Glühhitze. Bei den gewöhnlichen Döhlner Schieferkohlen fand ich das Verhältniss der Heizkraft der Flammenstoffe zu denen der Coaks durchschnittlich wie 28 zu 72 und bei den Oberhohendorfer Pechkohlen wie 31 zu 69.

13. *Prüfung der Gitterseer Steinkohlen in Hinsicht ihrer Anwendbarkeit zur Heizung des Probirofens.*

Seit einiger Zeit hat bekanntlich Herr Gewerkenprobirer Plattner nach seiner Angabe einen Muffelofen auf der Halsbrückner Schmelzhütte, welcher mit Steinkohlenflamme sehr vortheilhaft im Vergleich mit dem Gebrauch der Holzkohlen und Coaks sich zeigt, erbauen lassen und fortdauernd durch diese Feuerung mit Schieferkohlen von Burgk die Silberproben betrieben. Ich ersuchte daher Herrn Plattner sich einer Versuchs mit Gitterseer Steinkohlen der grössern Lieferung (als welcher Schiefer bezeichnet) zu unterziehen, und es unternahm derselbe darauf mit Sorgfalt diesen Versuch in der 5ten Woche Reminiscere a. c., zeigte mir auch bald darauf den Ausfall desselben, wie folgt, schriftlich an:

„Der Scheffel der zu versuchenden Gitterseer Steinkohlen wog 1¾ Centner 6 Pfd. (= 193,5 Pfd.) *). Am 30sten Januar bediente ich mich von früh bis Nachmittags gegen 3 Uhr dieser Steinkohlen, um theils die Wirkung ihrer Flamme kennen zu lernen, theils aber auch die auf eine gewisse Zeit für den Probirofen erforderliche Quantität von diesen Kohlen

*) Das von Herrn G. P. Plattner gefundene Mehrgewicht von

zumitteln. Der Ofen wurde Morgens gleich nach 4 Uhr e gewöhnlich mit Torf angefeuert und, so wie die Muffel sich einer dunkeln Rothglühhitze befand, die Feurung mit den lichen Steinkohlen verstärkt. In der Regel ist, wenn Burg- Steinkohlen von mittler Güte, die etwa 15 p. C. Asche en, in 6—8 C. Zoll grossen Stücken angewendet werden, Ofen gegen halb 7 Uhr zum Einsetzen der Silberproben g heiss. Bei den Gitterseer Steinkohlen war dieses nicht Fall, obgleich verhältnissmässig mehr derselben aufge- ttet wurde. Ich musste daher mit dem Einsetzen der Pro- noch eine reichliche halbe Stunde warten. Das Ansieden Silberproben, so wie das Abtreiben der Bleikönige ging nun r gut von Statten, indessen mussten, um die Muffel heiss g zu erhalten, die auf dem Roste nur noch schwach menden Kohlen öfters aufgelockert und dabei jedesmal he Kohlen nachgelegt werden. Bei Anwendung von Burgker len ist bei vermindertem Luftzuge die Muffel, deren Bo- blatt 12 Zoll *) über dem Roste liegt, ganz mit Flamme eben, und letztere tritt auch noch nach jedesmaligem Auf- ütten eine Zeit lang wenigstens 1½ Fuss aus der Esse des irofens heraus. Bei den Gitterseer Steinkohlen war diess mit einer eben so grossen Quantität, selbst bei vollem Luftzuge, t der Fall, und auch dann kaum, wenn sich ein grösseres Volu- von diesen Kohlen auf dem Feuerheerde befand und alle Stücke selben in Flammen waren. Die Glühhitze dieser Kohlen war ss, aber die Flamme weniger intensiv, als es bei den Burg- Kohlen der Fall ist."

„Alle diese Erscheinungen waren nicht allein bei dem ten Einsatz von Silberproben wahrzunehmen, sondern auch den übrigen, sonst gut von Statten gehenden Silberproben, che den Tag über in diesem Ofen gefertigt wurden."

Pfd. pro Scheffel im Vergleich mit den weiter oben angege- en ist so unbedeutend, dass die Differenz wohl nur Zufällig- ten, von der Grösse der verwogenen Stücke abhängig, zuzuschrei- ist.

*) Es stände nun gelegentlich zu versuchen, ob nicht der Rost dem Gebrauch der Gitterseer Steinkohlen 3—4 Zoll dem Muffel- en näher gelegt, der Muffel mehr von der guten Glühhitze dieser len mittheilen und dadurch die Gesammthitze der Muffel vermeh- würde.

„Da sich Schwarzkupfer bei der Anwendung von Burg Steinkohlen bei höchst gesteigerter Hitze unter der Muffel gaar machen lassen, so wurde auch mit Gaarkupferproben Versuch unternommen; allein die Proben wurden, da es nic möglich war, durch die Gitterseer Steinkohlen die dazu nöth Hitze ganz hervorzubringen, nicht vollkommen gaar. Zu al Proben, welche an demselben Tage im Steinkohlenofen get tigt wurden, wären vermöge längerer Erfahrungen etwa $^3/_4$ höchstens $^7/_8$ Burgker Kohlen erforderlich gewesen, währ von den Gitterseer Steinkohlen der volle Scheffel aufging."

Herr Gewerkenprobirer Plattner schliesst seine Anze mit der Bemerkung, welcher ich vermöge aller meiner in dies Aufsatze mehrmals gemachten Erfahrungen beistimme: d die Gitterseer Steinkohlen, da sie selbst bei starkem Luftz weniger lange und mehr Russ gebende Flammen als die Burg Steinkohlen erzeugen, wohl reicher an Kohlenstoff und etw ärmer an Wasserstoff als letztere sein möchten.

14. *Photometrische Prüfung der Gitterseer Steinkohlen im Vergleich mit denen von Döhlen.*

Bekanntlich bediene ich mich seit längerer Zeit zur Sc zung höherer Grade der leuchtenden Hitze des von mir an gebenen Photometers *). Um nun die Stärke der Heizk der Flamme ofterwähnter Steinkohlen von der grössern Li rung im Vergleich mit der Hitze, welche die Flamme Steinkohlen von Döhlen giebt, durch Zahlen ausdrücken können, stellte ich nachstehende Versuche in dem Flamme probirofen des Laboratoriums der Bergakademie an. Die dem Gegenversuch gebrauchten Steinkohlen waren mir von Hütten unter dem Namen Schieferkohle von Döhlen abgelas

Der gebrauchte Probirofen im Laboratorium ist ebenfalls Muffelofen, dessen Muffel aber durch Seitenfeuerung erh wird. Der Feuerheerd besteht aus einem überwölbten welcher 10 Zoll tiefer als das Muffelblatt liegt, und von sem Heerde steigt die Flamme zur Seite, theilt sich unter

*) Man sehe deshalb meine Abhandlung: Ueber die Messung Hitzgrade bei hüttenmännischen Operationen, mit Berücksichtig des Photoskops als Pyrometer, in Erdmann's und Schweigg Seidel's Journal für praktische Chemie. 1835. 4. Bd. S. 158

iber der Muffel hin und zieht sodann mit der erhitzten Luft n einer mit einem Schieber versehenen Esse ab.

Da nun vermöge der Erfahrungen des Hrn. G. P. Platters 1 Scheffel Gitterseer Steinkohlen so viel leistete, als ¼ — ⅞ Burgker, so nahm ich diese Erfahrung bei einer zehnindigen Feuerung des Probirofens im Laboratorium zum Anlten. Es wurde 1 Scheffel grob zerschlagener Gitterseer einkohlen gewogen und 190 Pfd. schwer gefunden. Dieses antum liess ich in Portionen zu 4¾ Pfd. vertheilen. ⅞ heffel Döhlner Schieferkohlen wogen 160 Pfd. und wurden enfalls in 40 Portionen, jede à 4 Pfd. abgetheilt. Die Muf- wurde bei jedem der zwei Versuche mit 16 Stück kleinen ttrocknen Thonprobirtiegeln, die gebrannt werden sollten, benickt. Bei beiden Versuchen, am 3. und 5. Februar, war r Gang der Feuerung und der Beobachtungen folgender:

Der Ofen wurde früh um 5 Uhr mit ofentrocknem fichten Holze angefeuert. Um 6 Uhr liess ich mit der Steinkohlfeuerung anfangen und alle 15 Minuten schüren und eine r gewogenen Portionen Steinkohlen nachlegen, und so erlgte die letzte Bedienung des Ofens mit Steinkohlen um 3 hr Nachmittags. Von 6 Uhr an unternahm ich alle Stunden e Messung des Lichtgrades der glühenden Muffel durch eine effnung in ihrer Vorsetzthüre und zuweilen eine dergleichen s Hitzgrades der auf dem Roste glühenden Kohlen. Bei esen Messungen ergaben sich nun folgende Resultate.

A. Bei der Heizung mit Gitterseer Steinkohlen.

Das Photometer zeigte:	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	27°	Das Licht der
—	„	8	„	38°	Hitze auf dem
—	„	9	„	40°	Feuerheerde
—	„	10	„	41°	schwankte zwi-
—	„	11	„	40°	schen 55 und
—	„	12	„	41°	62°.
—	„	1	„	41°	
—	„	2	„	42°	
—	„	3	„	42°,	in Summa 367°.

B. Bei der Heizung mit Döhlner Steinkohlen.

Photometergrade	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	30°	Das Licht der F
—	„	8	„	40°	heerdhitze schw
—	„	9	„	43°	zwischen 50 —
—	„	10	„	44°	
—	„	11	„	45°	
—	„	12	„	44°	
—	„	1	„	45°	
—	„	2	„	46°	
—	„	3	„	46°,	in Summa 398°,

Aus vorstehenden Beobachtungen ergiebt es sich, das Gewichtstheile Döhlner Steinkohlen eine Flamme, deren l tende Hitze 248,7 Photometergraden entspricht, geben, wä 100 Pfd. Gitterseer Kohlen eine dergleichen Hitze zu 1 hervorbringen. Es verhält sich mithin die flammende Hei der erstern zu der der letzteren wie 24,87 zu 19,31. Hin geben die Gitterseer Steinkohlen auf dem Roste 58,5 hitze, wenn die Döhlner Kohlen nur 52° erzeugen.

15. Vergleichende Prüfung der Gitterseer und Döhl Steinkohlen zu häuslicher Feuerung.

Die zu dieser Prüfung gebrauchte Einrichtung r häuslichen Kochheerdes und der mit derselben in Verbindun henden Heizung eines an die Küche stossenden Wohnzir habe ich in den *Mittheilungen des Industrie-Vereins fü Königreich Sachsen, 3te Lieferung 1839* beschrieben un selbst angegeben, dass in 30 Tagen des Monats October zum Kochen der Speisen auf dem Plattenheerde 7,7 Schef 36,19 C. F. = 1332 Pfd. Döhlner Schieferkohlen aufg und dass in dem Nebenzimmer durch eisenblecherne C mittelst der dem Kochheerde entströmenden heissen Lu wärmt, 941° Réaum. Wärme verzeichnet wurden.

Dieselbe Heizung an 30 Tagen des Monats Januar erforderte 7,2 Scheffel = 33,84 C. F. = 1368 Pfund seer Steinkohlen zum Kochen der Speisen und gab i Nebenzimmer 901° R. Wärme. Es wurde dabei bemerkt die Kohlen sehr gute Gluth hielten, aber etwas stärker als D

Steinkohlen russten. Wie man sieht, ging von Gitterseer Kohlen etwas weniger dem Maasse, aber etwas mehr dem Gewichte nach auf, um ganz dieselbe Feuerwirkung auf dem ochheerde zu erhalten. Die Heizung des Nebenzimmers blieb er etwa 4 p. Ct. zurück.

Man kann daher, wenn man die beiden Steinkohlensorten gleichen Preisen nach dem Maasse ankauft, deren Gebrauch m häuslichen Feuern gleichstellen, und wenn man dabei etwas mmerwärme weniger hat, so erspart man bei dem Gebrauch r Gitterseer Steinkohlen von $7\frac{7}{10}$ Scheffel $\frac{1}{2}$ Scheffel, das etwa 5 p. Ct.

16) *Genauere Bestimmung des Unterschiedes zwischen harter Schiefer- und Pechkohle* *).

A. Pechkohle von Planitz.	*B. Harte Schieferkohle von Gittersee.*
Stark glänzend.	1. Stark glänzend und z. Th. wenig glänzend.
Farbe: sammtschwarz.	Farbe: pechschwarz.
Strich: schwarz.	Strich: schwarzbraun.
Gestalt: derb, nicht ganz vollkommen muschlig.	Gestalt: schiefrig im Grossen und in einzelnen Lagen nur unvollkommen muschlig, mehr uneben.
Härte: 3.	Härte: $3\frac{1}{2}$.
Spec. Gewicht: 1,288.	Spec. Gewicht: 1,378.
. Brennt mit langer Flamme, glühet nicht so lange als B. und giebt weniger Russ.	2. Brennt mit kürzerer Flamme, giebt viele Glühhitze und russt stark.
. Giebt mit Aether behandelt gegen 8 p. C. Harz.	3. Liefert nur 1,5 p. C. Harz.
. Giebt von 1000 136 ganz gut leuchtendes Gas.	4. Aus eben dieser Menge 91,8 noch heller leuchtendes Gas.
. giebt 70,5 p. C. stark gesinterte Coaks.	5. Liefert 76,5 p. C. wenig gesinterte Coaks.

*) Die äussere, Bestimmung hat gefälligst Hr. Administrator uchwald unternommen.

6. Liefert 3,40 p. C. Theer.	6. 28,5 p. C.
7. Aschengehalt (*s. d. Journal B. 1, S. 239 u. 240*) 2,5 bis 4,5.	7. 22,5 p. C.
8. Giebt kalkreichere Asche.	8. Giebt mehr Thonkieselasche

Vermöge dieses verschiedenen äusseren und chemisch Verhaltens nenne ich daher den harten Schiefer *anthracitisc Schieferkohle* und unterscheide sie dadurch sowohl von d weichen Schieferkohle als auch von der Pechkohle, so wie v dem oft vorkommenden Gemenge der beiden letztgenannten.

17. Resultate sämmtlicher Untersuchungen.

a) Die Gitterseer Steinkohlen sind, im Ganzen genom men, wasserstoffärmer aber kohlenstoffreicher als die der bish untersuchten, im Thale liegenden Kohlenflötze, und namentlic gehen deren tiefere Schichten schon in Anthracit über.

b) Ihr Erdengehalt ist ziemlich bedeutend. Die obe Schichten sind sehr kalkreich, die untern enthalten wenig koh lensauren Kalk, aber statt dessen mehr Thonsilicat.

c) Gips, höchst fein eingemengt, führen sie sämmtlic wie alle bisher von mir untersuchten Steinkohlenarten, wesha die daraus bereiteten Coaks Schwefelcalcium enthalten.

d) Der harte Schiefer, welcher auch in andern Flötze des Plauenschen Grundes getroffen wird, stellt sich als ei eigne anthracitische Varietät dar.

e) Die Gitterseer Steinkohlen gehören zu den backende die anthracitischen Schichten backen weniger und hängen n bei der Vercoakung in Stücken zusammen.

f) Zu häuslichen und anderen Feuerungen in Masse a gewendet, leisten sie ungefähr eben so viel als andere Stein kohlen des Plauenschen Grundes, bedürfen aber, um nicht s stark zu rauchen und zu russen, eines starken Luftzuges.

g) Zur Erregung starker Flammenfeuer, z. B. zum Eisen umschmelzen, sind sie nicht sonderlich brauchbar.

h) Coaks lassen sich mit Auswahl der Schichten rec gut aus ihnen darstellen, und wenn diese aschenreich ausfalle so kann dieser Aschengehalt wegen seiner vorwaltenden Men Kalk bei Erzschmelzprocessen als schmelzbefördernder Zuschla betrachtet werden.

i) Zur Bereitung von Leuchtgas lassen sie sich sehr gut wenden, und geben sie dessen auch einige Procente weniger, ist dasselbe doch von ausgezeichneter Leuchtkraft.

k) Es würden sich diese Steinkohlen, wenn man ihr Verkoken absichtlich unvollkommen unterhielte, sehr gut für Russcanten eignen.

III.

Ueber das Helenin.

Von

C. GERHARDT.

(Im Auszuge aus d. Ann. de Chimie. October 1839.)

Das Helenin wird am leichtesten erhalten, wenn man die frische Alantwurzel *(Inula Helenium)* mit heissem Alkohol auszieht und darauf den überschüssigen Alkohol abdestillirt. Der Rückstand von der Destillation wird beim Erkalten milchicht und setzt reichliche Krystalle von schwach gefärbtem Helenin ab, die man durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigt. Die getrocknete Wurzel anzuwenden, ist weniger vortheilhaft. Destillirt man die Wurzel mit Wasser, so erhält man in dem Destillate weisse wollige Flocken von sehr reinem Helenin, aber die Ausbeute ist nur gering.

Das Helenin krystallisirt in vierseitigen vollkommen weissen Krystallen, die einen sehr schwachen Geruch und Geschmack besitzen und leichter als Wasser sind. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen werden durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei [illegible]° C., siedet gegen 275 — 280° und verflüchtigt sich schon vor dem Sieden unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Dabei erleidet es jedoch eine theilweise Zersetzung, so dass man die Dichtigkeit seines Dampfes nicht bestimmen kann.

Das bei gelinder Wärme geschmolzene Helenin erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; unterhält man aber die Wärme einige Minuten lang, so zeigt die Masse nach

dem Erstarren keine krystallinische Textur mehr und ähn
im Aeussern dem Colophon. Die kaustischen Alkalien zerset
das Helenin selbst in der Wärme nicht, es löst sich in d
Flüssigkeit auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefäl

Die Säuren äussern auf das Helenin die charakteristisc
Wirkung, welche sie auf viele andere ätherische Oele ausüb
Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperat
mit weinrother Farbe, und, in sofern man die Erhitzung verme
det, ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf; mit d
Zeit indessen schwärzt sich das Ganze, eben so wie beim E
wärmen. Die Auflösung enthält dann eine eigenthümliche Säu
die ich *Heleninschwefelsäure* nenne.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur trockne Chlo
wasserstoffsäure auf Helenin wirken, so absorbirt es eine gros
Menge davon, schmilzt und nimmt dabei eine violette Farbe a
An der Luft entwickelt das Product Chlorwasserstoffsäure. Sa
petersäure von mittler Stärke löst das Helenin ohne Entwicke
lung von salpetriger Säure auf, Wasser schlägt es unveränd
aus der Lösung nieder. Erhitzt man die Mischung, so ver
wandelt sich das Helenin in ein stickstoffhaltiges Harz, d
ich *Nitrohelenin* nennen werde.

Concentrirte Essigsäure löst das Helenin auf, die Auflösun
ist ungefärbt und giebt beim Abdampfen der Säure Krystall
von unverändertem Helenin.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich gegen das Helen
wie gegen den Campher, sie verwandelt es in einen Kohlen
wasserstoff, den ich *Helenēn* nenne.

Gasförmiges Chlor wirkt in der Kälte nicht auf das He
lenin, selbst nicht unter dem Einflusse des directen Sonnenlich
tes. Erhitzt man aber das Gemenge, so entwickelt sich Sal
säure und es entsteht ein harziger Körper, in welchem ein
gewisse Anzahl Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt ist. Bro
mit dem Helenin zusammengebracht, bewirkt ein Aufbrausen v
entweichender Bromwasserstoffsäure, das Product ist rothgel
löst sich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefäl
Diese Verbindung ist wahrscheinlich der durch Chlor e
zeugten analog, und ich nenne sie *chlorwasserstoffsaures Chlo
helenin.*

Zinnchlorid und Antimonchlorür, letzteres geschmolzen, irben das Helenin dunkelroth, wie es die Schwefelsäure thut; s scheint sich dabei eine directe Verbindung zu bilden, eben o wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure, denn ich werde n einer späteren Abhandlung zeigen, dass die Röthung, welche Schwefelsäure und die Chloride mit den meisten ätherischen Oelen hervorbringt, das Resultat einer Verbindung ist, die schon durch Wasser und feuchte Luft zersetzt wird. So nimmt nach meinen Versuchen das Fuselöl der Kartoffeln mit Zinnchlorid eine rothe Farbe an und liefert Krystalle, die sich an der Luft allmählig und im Wasser sogleich in unverändertes Oel und Zinnchlorid zerlegen. Die gleiche Reaction bemerkt man bei dem Bittermandelöl. Das Anisöl verhält sich ähnlich; zersetzt man aber die Verbindung, welche es mit Schwefelsäure oder Zinnchlorid bildet, durch Wasser, so erhält man statt des unveränderten Oeles einen käsigen Niederschlag, der mit dem Oele isomerisch ist.

Destillirt man das Helenin mit Aetzkalk, so liefert es eine gelbliche entzündliche neutrale Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser mischt und dem Aceton ähnlich riecht.

1) 0,4055 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,134 Kohlensäure, 0,313 Wasser.

2) 0,400 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,127 Kohlensäure, 0,305 Wasser.

3) 0,3705 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,045 Kohlensäure, 0,288 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	77,32	77,40	77,98
Wasserstoff	8,56	8,45	8,62
Sauerstoff	14,12	14,15	13,50
	100,00	100,00	100,00,

entsprechend der Formel:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	77,92
20 At. Wasserstoff	124,8	8,41
2 At. Sauerstoff	200,0	13,67
1 At. Helenin	1471,4	100,00.

Ich hatte nicht Substanz genug, um das Atomgewicht des Helenins durch Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure

zu bestimmen, vergleicht man aber die Zusammensetzung der chlorwasserstoffsauren Chlorhelenins, welche $C_{13} H_{18} Cl_2 O_2 H_2 Cl_2$ ist, mit der der festen ätherischen Oele, die sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden, z. B. mit dem Campher $C_{20} H_{40} O_2$, dem Pfeffermünzöl $C_{20} H_{40} O_2$ u. s. w., die alle 2 At. Sauerstoff enthalten, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die aufgestellte Formel wirklich der Ausdruck für ein Aequivalent Helenin ist.

Heleninschwefelsäure.

Das Helenin verhält sich wie die meisten ätherischen Oele gegen die stärkern Säuren wie eine Base, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf, wie der Campher. Diese Verbindung ist so wenig beständig, dass sie sich allmählig in feuchter Luft zersetzt, wobei sie sich entfärbt und unverändertes Helenin absetzt, Alkohol und Aether zersetzen sie gleichfalls und bringen die rothe Färbung zum Verschwinden.

Bringt man das schwefelsaure Helenin in eine verschlossene Flasche, um die Feuchtigkeit abzuhalten oder erwärmt es im Wasserbade, so schwärzt es sich unter Entwickelung von etwas schwefliger Säure, Wasser fällt daraus schmutzig braune Flocken, die sich vollkommen in Alkohol auflösen.

Rauchende Schwefelsäure färbt das Helenin augenblicklich dunkelroth, und wenn man die Erhitzung des Gemisches vermeidet, so erhält man eine schwarze Masse, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt. Bei Zusatz von Wasser wird die Masse grünlich und es bleiben zuletzt gelbe harzige Flocken zurück, die sich in Alkohol mit goldgelber Farbe auflösen; sie sind nicht mehr unverändertes Helenin, wie man es aus der Auflösung in gewöhnlicher Schwefelsäure erhält, sondern ein besonderer *nicht flüchtiger Körper*. Ich habe ihn nicht rein und von constanter Zusammensetzung erhalten können. Sättigt man die von dem gelben Harze abgesonderte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so erhält man neben einer grossen Menge schwefelsaurem Baryt ein lösliches sehr bitteres Barytsalz. Ich versuchte die gesättigte Flüssigkeit gelinde abzudampfen, um das Salz trocken zu erhalten, aber ungeachtet aller Sorgfalt beim Abdampfen trübte sich die Lösung immer und gab schwefelsauren Baryt und ein gelbes Harz, vollkom-

dem ähnlich, welches man direct durch rauchende Schwefelsäure erhält. Indessen wird hierdurch doch die Existenz einer Aethersäuren u. s. w. entsprechenden Heleninschwefelsäure ser Zweifel gesetzt.

Ich versuchte das Helenin mit concentrirter Schwefelsäure destilliren, um das eigenthümliche Oel zu erhalten, das der pher unter diesen Umständen liefert, aber die Mischung kohlte sich zugleich unter Entwickelung schwefliger Säure ohne eine Spur von Oel zu geben. Eben so wenig gelang das Helenin durch Destillation mit einem grossen Ueberusse von Schwefelsäure im Wasserbade in ein isomerisches zu verwandeln, wie es Delalande beim Campher gelang.

Nitrohelenin.

Mässig starke Salpetersäure löst das Helenin bei gewöhner Temperatur auf, und Wasser fällt das Helenin aus der sung unverändert. Wendet man dagegen rauchende Salpesäure an, oder erhitzt man die Substanz mit verdünnter Säure, verwandelt sie sich in ein rothes Harz unter Entwicklung salpetriger Säure. Einmal erhielt ich nach Entfernung des zes, als ich die Flüssigkeit stehen liess, eine gewisse Menge r feiner Nadeln, die keine Kleesäure waren, indem sie, mit monIak gesättigt, die Kalksalze nicht fällten. Die Menge zu gering für eine Analyse, und es gelang mir nicht wieder, sie hervorzubringen.

Um das gelbe Harz, welches ich *Nitrohelenin* nenne, im- rein zu erhalten, erhitzt man Helenin mit überschüssiger petersäure von mässiger Stärke, bis das Product sich in Amniak vollständig auflöst. Man tröpfelt dann die Auflösung mählig in Wasser und sammelt den gebildeten Niederschlag, man allenfalls von neuem in Alkohol lösen und durch Wasfallen kann; indem man die weingeistige Lösung in Wasser tröpfelt.

Bei 100° getrocknet erscheint das Nitrohelenin als eine be pulverige Masse. Es löst sich leicht in Ammoniak mit ber Farbung auf. Säuren schlagen es aus dieser Auflösung Gestalt einer Gallerte nieder, die dem Eisenoxydhydrate gleicht im Wasserbade zu einer granatrothen durchsichtigen Masse trocknet. Die ammoniakalische Auflösung fällt die Blei- und

Silbersalze unvollständig. Das Nitrohelenin ist nicht fl wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Sa säure. Ein Ueberschuss der letztern verwandelt es in säure. Mit Kalihydrat geschmolzen verkohlt es sich unte wickelung von Ammoniak.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert es folgende Resulta

1) 0,359 gaben 0,736 Kohlensäure und 0,199 Wa

2) 0,400 gaben 0,813 Kohlensäure und 0,210 Wa

Diess entspricht in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	56,69	56,20
Wasserstoff	6,15	5,82.

Ich hatte nicht Substanz genug für eine Stickstoffb mung; nimmt man aber 2 Atome Stickstoff darin an, so man eine Formel, die ganz den gefundenen Zahlen ent und mit den Formeln anderer Producte der Salpetersäure des Nitrobenzins, Nitronaphthalins u. s. w. übereinkomm Formel $C_{15}\ H_{18}\ (N_2\ O_4)\ O_2$ giebt nämlich:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	56,31
18 At. Wasserstoff	112,3	55,1
2 At. Stickstoff	177,0	8,69
6 At. Sauerstoff	600,0	29,49
	2035,9	100,00.

Das Helenin erleidet hiernach durch die Salpetersäu ganz ähnliche Veränderung, wie die meisten ätherischen das Terpentinöl, Citronenöl, Zimmtöl etc. Ich habe mich zeugt, dass alle diese Oele sich in stickstoffhaltige Harz Säuren zersetzen, die durch überschüssige Salpetersä Kleesäure sich verwandeln. Bei einigen, wie beim Ne findet die Erzeugung der Kleesäure augenblicklich statt.

Chlorwasserstoff-Chlorhelenin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chlor nic das Helenin ein, selbst dann nicht, wenn man die beide per der Einwirkung der Sonne aussetzt. Erwärmt ma Helenin im Wasserbade und leitet trocknes Chlor darüb verdickt sich die Masse und stösst saure Dämpfe aus. man den Rückstand, nachdem die Entwickelung von Sa wegen der zähen Beschaffenheit der Masse aufgehört h

Alkohol, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Erkalten gelbe Flocken fallen lässt. Diese, bei 100° im Vacuo getrocknet, zeigen folgende Zusammensetzung:

1) 0,255 gaben 0,455 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
2) 0,315 gaben 0,548 Kohlensäure und 0,154 Wasser.
3) 0,400 gaben 0,598 Chlorsilber.
4) 0,206 gaben 0,312 Chlorsilber.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	48,3	48,10		
Wasserstoff	5,6	5,42		
Chlor			36,0	37,3.

Die Berechnung giebt:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	48,6
20 At. Wasserstoff	124,8	5,3
4 At. Chlor	884,3	37,5
2 Sauerstoff	200,0	8,6
	2355,7	100,0.

Die Verbindung kann entweder als ein Oxichlorür eines Kohlenwasserstoffes

$$C_{15} H_{20} (C_{15} H_{20}) O_4 + (C_{15} H_{20}) Cl_8$$

oder als ein Heleninhydrochlorat betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist

$$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2.$$

Für die letztere Ansicht führt der Verfasser als directen Beweis an, dass Aetzkali allen Hydrochloraten dieser Art die Menge von Chlorwasserstoffsäure entzieht, welche sich ausserhalb des organischen Molecüls befindet, und dass die Verbindungen dieser Art sich schon in der Wärme in Chlorwasserstoffsäure und chlorhaltige Körper zerlegen. Auch die Heleninverbindung ist in diesem Falle; bei gelindem Erhitzen entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure, ohne sich zu verkohlen und hinterlässt einen chlorhaltigen Körper von harziger Beschaffenheit. Erhitzt man es mit Aetzkali, so löst es sich leicht auf, wobei es sich rothgelb färbt. Die Flüssigkeit enthält dann eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffsäure, und die Säuren schlagen daraus rothe harzähnliche Flocken nieder, die schwierig mit einer an den Rändern grüngefärbten Flamme verbrennen, woraus sich der Chlorgehalt derselben ergiebt.

Das chlorwasserstoffsaure Chlorhelenin bildet im trocknen

Zustande ein gelbes Pulver von der Beschaffenheit des gepulverten Colophons, das leichter als Wasser ist. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, ohne sich zu verkohlen; bei höherer Temperatur zersetzt es sich mit Zurücklassung von vieler Kohle. Es löst sich sehr leicht in Aether auf, der es beim Verdunsten als schmutziggelbe klebrige Masse zurücklässt. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, und dieser fällt selbst die Lösung in Aether. In siedendem Alkohol löst es sich leichter mit gelber Farbe und setzt sich daraus beim Erkalten zum Theil ab. Es ist unlöslich in Wasser und brennt schwierig mit einer an den Rändern grünen Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es schön carmoisinroth; durch Wasserzusatz verschwindet diese Färbung.

Erhitzt man es in einer Röhre mit Aetzkalk, so erhält man eine grosse Menge Naphthalin in völlig weissen Schüppchen, die sich an den kältern Stellen der Röhre absetzen. Diese Reaction erklärt sich, wenn man annimmt, dass alles Chlor der Verbindung vom Kalk als Chlorwasserstoffsäure und aller Sauerstoff als Wasser zurückgehalten werde. Zieht man nämlich von 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Chlorhelenin die Elemente von 2 At. Chlorwasserstoff und 2 At. Wasser ab, so erhält man die Elemente von $^3/_4$ At. Naphthalin.

$$C_{15} H_{20} Cl_4 O_2 - 2 H_2 Cl_2 - 2 H_2 O = C_{15} H_{12} = {}^3/_4\, C_{20} H_{16}.$$

Indessen ist die Zersetzung vielleicht nicht so einfach, da immer zugleich eine grosse Menge Kohle in der Röhre zurückbleibt.

Das Helenin verhält sich dem Vorstehenden zufolge gegen das Chlor wie die meisten ätherischen Oele, die sich mit der Salzsäure verbinden können.

Helenēn.

Destillirt man ein Gemenge von wasserfreier Phosphorsäure und Helenin, so erhält man in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch besitzt. Nach wiederholter Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Wasser, um sie von anhängendem Helenin zu befreien, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholter Destillation zeigt sie endlich eine constante Zusammensetzung und stellt das Helenēn dar.

1) 0,4005 gaben 1,312 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

2) 0,203, nochmals destillirt, gaben 0,173 Wasser.

3) 0,300 von einer andern Bereitung gaben 0,9895 Kohlensäure und 0,240 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	90,58		91,20
Wasserstoff	10,37	9,4	8,87

Die letzte Analyse hält der Verf. für die beste, sie war mit einer Substanz angestellt, die wiederholt destillirt war und lange Zeit in Berührung mit Chlorcalcium gestanden hatte.

Sie stimmt mit der Formel C_{15} H_{16}

15 At. Kohlenstoff	1146,7	91,8
16 At. Wasserstoff	99,8	8,2
	1246,4	100,0.

Das Helenin verwandelt sich also, indem es 2 At. Wasser verliert, in Helenēn, eine dem Camphēn, Cetēn, Amilēn u.s.w. entsprechender Kohlenwasserstoff.

Ausser dem Helenēn bildet sich kein anderer Körper bei der Einwirkung der Phosphorsäure.

Das Helenēn ist im reinen Zustande flüssig, farblos, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und einem schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch. Es brennt mit russender Flamme und kocht gegen 200°, es macht Flecken auf Papier. Rauchende Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, man kann sich daher derselben zur Reinigung des Productes von anhängendem Helenin bedienen. Beim Erhitzen schwärzt sich die Mischung. Rauchende Salpetersäure färbt es zuerst roth, dann grün. Bei Zusatz von Wasser schwimmt das Helenēn oben auf und scheint keine Veränderung erlitten zu haben. Durch heisse Salpetersäure wird es verharzt.

Ich hatte nicht Substanz genug, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen und die Zersetzungsproducte dieses Kohlenwasserstoffes zu untersuchen.

Das Helenin ist diesen Untersuchungen zufolge ein festes ätherisches Oel, das sich dem Campher, dem amerikanischen Pfeffermünzöl, dem Fuselöl der Kartoffeln u. s. w. anreihet, welche man nach Dumas als Alkohole betrachten kann.

In Folgendem sind die Formeln der untersuchten Verbindungen nochmals zusammengestellt.

$C_{15} H_{20} O_2$ Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2$ Chlorhelenin.
$C_{15} H_{20} O_{21} H_2 Cl_2$ Chlorwasserstoff-Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2$ Chlorwasserst.-Chlorhelenin.
$C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$ Nitrohelenin.
$C_{15} H_{20} O_2 + SO_3$, aq. (?) Heleninschwefelsäure.
$C_{15} H_{16}$ Helenēn.

IV.
Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz und ihre Anwendung in der Färberei.

Von

BOUTIN.

(Bericht des Hrn. Pelouze, Compt. rend. 10. 452.)

Wird das Aloeharz der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen, so entstehen mehrere Producte, unter denen sich eine merkwürdige Säure befindet, deren chemische Untersuchung und Anwendung in der Färbekunst vorzüglich den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Die Säure, von der wir sprechen wollen, wurde zuerst im Jahre 1808 von Braconnot angekündigt und mit dem Namen *Aloesäure* belegt. Der geschickte Chemiker von Nancy erhielt sie in Gestalt eines gelben nicht krystallisirbaren Pulvers von ausserordentlich bitterem Geschmack, wenig auflöslich in Wasser, dem es dennoch eine schöne blutrothe Farbe mittheilte. Mit Kali bildete es ein dunkelrothes Salz, welches mit der Heftigkeit des Schiesspulvers detonirt und einen starken Geruch nach Blausäure dabei entwickelt, während eine geringe Spur von Kohle ausgeschieden wird.

Hr. Braconnot zeigte ausserdem, dass unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz sich Oxalsäure befände. Später beschäftigte sich Liebig mit demselben Gegenstande und fand, dass ausser den beiden angeführten Säuren sich noch eine dritte bilde, nämlich die Kohlenstickstoffsäure, wenn man die Einwirkung der Salpe-

äure in grossem Ueberschuss sehr lange Zeit auf das eharz fortsetze. Er beschrieb einige der vorzüglichsten genschaften der Aloesäure und bemerkte, dass die Seide, nn sie mit einer wässerigen Auflösung der Säure gekocht rde, eine sehr schöne purpurrothe Färbung annehme, welche Einwirkung der Alkalien und der Säuren widerstehe, dass lererseits die Wolle sehr schön schwarz und Leinwand rosa ärbt werde; übrigens setzte Hr. Liebig seine Untersuchun- nicht weiter fort.

Man sieht die Geschichte der Aloesäure bietet grosse cken dar. Hr. Boutin suchte diese auszufüllen. Er er- lt die Aloesäure durch ein ähnliches Verfahren, welches Hr. aconnot befolgte; er betrachtet immer die gelbe Farbe der esäure als ein Zeichen ihrer Unreinhsit und empfiehlt, um von den fremden Substanzen zu befreien, sie so lange mit ssem Wasser zu waschen, bis sie eine schöne purpurrothe be angenommen habe. Man braucht sie darauf nur mit li oder Natron zu verbinden, die Salze mehrmals krystalli- en zu lassen, sie durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen l die Säure mit siedendem Wasser zu waschen. Hr. Bou- nennt die Säure *Polychromsäure;* sie bietet durchaus keine ystallisation dar, sie ist ein dunkelbraunrothes Pulver, ge- hlos, von ausserordentlich bitterem zusammenziehenden Ge- mack, in der Kälte ungefähr in dem 900fachen seines Ge- chts an Wasser und im 70 bis 89fachen an Alkohol auflös- h. Eine Temperatur von 3—400° zersetzt die Säure plötz- h, sie schmilzt und detonirt schwach. Auf eine glühende hle geworfen, erzeugt sie purpurrothe Dämpfe und Gasarten n einem Cyangeruch, alle ihre Salze sind gefärbt und meist löslich. Einige, und vorzüglich das Silbersalz detoniren bei er Erhitzung.

Die unlöslichen oder wenig löslichen können leicht durch ppelte Zersetzung aus dem Kalisalz dargestellt werden.

Liebig hat angegeben, dass das aloesaure Kali durch kohol zerlegt werde, indem Salpeter und eine bittre gelbe bstanz daraus sich abscheide. Dieser Umstand rührt nach n. Boutin davon her, dass Hr. Liebig ein unreines Salz gewendet habe. Er hat den Versuch mit dem nach seiner thode bereiteten wiederholt, ohne dass es eine Veränderung

erlitten hätte. Da Hr. Liebig sagt, dass er die reine Aloesäure nicht habe erhalten können, so dürfen wir wohl annehmen, dass die Beobachtung des Hrn. Boutin die richtige sei. Was die Reinheit dieser Substanz betrifft, wie sie Hr. Boutin darstellt, so fügen wir hinzu, dass wir keinen Beweis für ihre vollständige Reinheit besitzen, da dieser Chemiker nicht ihre Elementarzusammensetzung und die ihrer Salze angegeben hat. Indessen da die Aloesäure und die aloesauren Salze immer dieselben physikalischen Eigenschaften zeigen, da sie ausserdem mit dem Kali ein gut krystallisirtes Salz bildet, in welchem man niemals eine fremde Substanz wahrnehmen konnte, so betrachten wir es als sehr wahrscheinlich, dass die Säure des Hrn. Boutin rein ist.

Die Analyse einer schönen Probe dieser Säure lieferte dem Berichterstatter folgende Zahlen:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	1,1
Stickstoff	12,2
Sauerstoff	46,7.

Diess führt zu der Formel $C_{15} N_2 H_2 O_{13}$. Diese Analyse muss, um als vollständig genau betrachtet werden zu können, mit Sorgfalt wiederholt und durch die einiger aloesauren Salze bestätigt werden. Sie genügt indessen, um sie von der Indigosäure und der Kohlenstickstoffsäure, welche letztere namentlich grosse Aehnlichkeit mit ihr hat, zu unterscheiden. Eben so genügt sie, um sie nicht mit der Substanz zu verwechseln, welche Gerhardt kürzlich angegeben hat und die er durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Helenin erhielt und Nitrohelenin genannt hat.

Indem Wöhler die Kohlenstickstoffsäure durch ein ähnliches Mittel desoxydirte, durch welches man den blauen Indigo in weissen verwandelt, erhielt er dabei eine neue Säure, welche er Hämatinsalpetersäure genannt hat. Dieser geschickte Chemiker hat die Zusammensetzung derselben nicht angegeben. Die Eigenschaften der Heleninsalpetersäure*) weichen so wenig von denen der Aloesäure ab, dass es nichts Ueberraschendes haben würde, wenn beide Körper identisch wären, und die Unähnlichkeit, welche man bei beiden Körpern bemerkt, ist so unbedeutend, dass sie wohl auf einer Unreinheit der Hämatin-

*) Soll wahrscheinlich Hämatinsalpetersäure heissen. D. Red.

petersäure beruhen könnte. Dasselbe können wir noch sagen n der gelben bittern Substanz, welche Braconnot durch e Einwirkung der Salpetersäure auf die Harze des Gummiutti's und der Myrrhe erhalten hat. Es scheint uns gleich öglich, dass die Aloesäure aus dem Indigo entstehe, durch Beandlung desselben mit Salpetersäure, und zwar nach der Bilung der Indigosäure und vor der Bildung der Kohlenstickstoffäure; denn eines Theils verwandelt sich die Aloesäure in Kohnstickstoffsäure und giebt dabei zugleich eine eigenthümliche ubstanz, das *Cyanyl*, welches sich gleichfalls nach Hrn. outin unter den Zersetzungsproducten des Indigos durch alpetersäure befindet Wenn man andererseits von der Zusamensetzung der Indigosäure ausgeht, welche Hr. Dumas angeeben hat und der erwähnten Analyse der Aloesäure, so kann ich diese aus jener auf eine sehr einfache Weise bilden. Die alpetersäure würde der Indigosäure 3 Aequivalente Wasserloff entziehen und sie durch 1 Aequivalent salpetriger Säure NO_3 in der Aloesaure ersetzen.

Wie man auch diese Betrachtungen ansehen mag, welche ir hier aufgestellt haben, und zwar nur als Hypothese, so ann man doch annehmen, dass sich hier eine weite Erndte für eue Untersuchungen darbietet.

Unsere Kenntnisse, welche wir von den verschiedenen ubstanzen besitzen, die aus der Einwirkung der Salpetersäure uf die organischen Verbindungen erzeugt werden, sind so unbeeutend, dass man durchaus nicht die Reaction durch eine cheische Gleichung erklären kann. — —

Wir haben erwähnt, dass Hr. Boutin die Bildung einer igenthümlichen Substanz beobachtet hat, welche zu gleicher eit mit der Kohlenstickstoffsäure entsteht. Sie ist von dem erfasser, der sie Cyanyl nennt, kaum untersucht, und er beschränkt sich allein auf die Beschreibung einiger physikalischen igenschaften. Das Cyanyl ist eine farblose Flüssigkeit von inem ungemein starken und durchdringenden Geruch, welcher usserordentlich dem der Blausäure oder des Cyans ähnelt. Sie t unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in geringen uantitäten giftig; es ist flüchtig, lässt sich unzersetzt destilliren bei einer, wie es scheint, sehr hohen Temperatur.

Hr. Boutin hat die interessante Beobachtung gemacht,

dass die Wolle, und namentlich die Seide, sich mit Leichtigkeit durch die Aloesäure färben und durch diese sehr verschiedene Farben annehmen können. Nach ihm sind diese Nüancen beständiger als die, welche mit den organischen, gewöhnlich angewendeten Farbestoffen erhalten werden. Da die Aloesäure sehr leicht bereitet werden kann, ihr Färbe-Vermögen in kleiner Quantität ausserordentlich gross ist, so glaubt er, dass die Färbekunst sich dieser Säure mit wesentlichem Vortheil wird bedienen können. Die Zeit wird entscheiden, ob die Hoffnungen des Hrn. Boutin gegründet sind. In jedem Fall sind seine Resultate merkwürdig und verdienen in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Färber.

Beitzt man die Seide mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd bei einer Temperatur von 70 — 80°, wäscht sie sodann in ammoniakalischem Wasser und bringt sie in ein Bad von Aloesäure bei derselben Temperatur und avivirt sie zuletzt mit Essig, so erhält man mehr oder weniger tiefe *Holzfarben*.

Corinthenfarben bilden sich, wenn man die Seide in verdünnte Weinsteinsäure oder Citronensäure von 40° taucht, sie sodann in ein mehr oder weniger tiefes Bad von Aloesäure von 50 — 60° bringt.

Rosafarbe erhält man auf dieselbe Weise, nur muss die Aloesäureauflösung sehr verdünnt sein und ein wenig Alaun enthalten.

Die violetten Farben verdienen eine besondere Aufmerksamkeit, denn man weiss, wie selten organische Substanzen sind, die sie hervorbringen können. Hr. Boutin erhält sie, wenn er dem Aloesäurebade Ammoniak und Essigsäure hinzufügt. Die Farbe wird ein schönes Violet, wenn die Seide bei 50 — 60° gefärbt wird. Für die Seide muss das Bad ein wenig Säureüberschuss enthalten, bei der Wolle ist das Umgekehrte der Fall, bei dieser muss das Ammoniak vorherrschen.

Die blaue Farbe erzeugt sich, wenn dem Aloesäurebade Zinnchlorür und Weinstein zugesetzt werden. Anfangs ist das Bad violet; man setzt dann eine Auflösung des Zinnchlorürs und der Weinsteinsäure hinzu, eine kleine Quantität von Ammoniak genügt, es in Blau zu verwandeln. Taucht man Seide hinein, so färbt sich diese mit einem sehr beständigen Blau.

Phantasiefarben, Avanturinfarben und einige andere wer-

den durch mehr oder weniger ähnliche Proceduren erzeugt. *Grün* erhält man, wenn man die mit Kohlenstickstoffsäure gelbgefärbte Seide durch das blaue Bad gehen lässt.

In Bezug auf die Anwendung der Aloesäure zum Färben verweisen wir noch auf die frühern Versuche von Elsner *(d. J. Bd. XII, S. 289)* und von Leuchs (Erdm. *Journ. f. techn. und ökon. Chemie. Bd. 17, S. 419.)* D. Red.

V.

Ueber die freie unterschweflige Säure.

Von

LANGLOIS,

Prof. der Chemie zu Strassburg. *)

(Compt. rend. T. X, p. 461.)

Seit den Untersuchungen von Herschel und Gay-Lussac über die unterschweflige Säure und ihre Verbindungen, ist, so viel ich weiss, nichts über diesen Gegenstand bekannt gemacht worden. Diese Gelehrten haben versucht, die Säure zu isoliren, indem sie den unterschwefligsauren Strontian durch starke Säuren zerlegten. Herschel wendete Schwefelsäure an und Gay-Lussac bediente sich der Chlorwasserstoffsäure, welche er in absolutem Alkohol auflöste. Welches Verfahren aber auch angewendet worden war, so war die Existenz der Säure nur eine vorübergehende, sie verwandelte sich sofort in schweflige Säure und in Schwefel; ausserdem war sie nicht rein. Diese Untersuchungen bewiesen indessen, dass die Säure

---

*) Hr. Langlois begleitet seine Abhandlung mit einem Schreiben, worin es heisst: Diese Denkschrift ist bestimmt, um die Mittel kennen zu lehren, deren ich mich bedient habe, um die unterschweflige Säure zu isoliren. Am 10. März kündigte ich diese Entdeckung mündlich in der naturforschenden Gesellschaft zu Strassburg an. Ein Mitglied derselben, Hr. Oppermann, theilte diess dem Hrn. Persoz mit, welcher mir am andern Tage sagte, dass er zu demselben Resultate, wiewohl auf einem anderen Wege, gelangt sei. Ich werde aus diesem Grunde meine Versuche etwas weitläufiger beschreiben, als sonst der Fall gewesen wäre.

existiren könne, und dass man, wenn man das Verfahren ändere, ohne Zweifel dahin gelangen würde, sie im freien Zustande zu erhalten. Die Untersuchung der Eigenschaften des unterschwefligsauren Kali's hat mich auf diese Entdeckung geführt. Das Salz wurde auf die gewöhnliche Weise bereitet, indem ich Schwefel auf eine Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali einwirken liess. Seine physikalischen Eigenschaften sind nicht die, welche ihm der englische Chemiker und die übrigen Schriftsteller zuschreiben. Die Krystallform ist prismatisch, es ist nicht zerfliesslich und röthet das Lacmuspapier. Wird es in Wasser gelöst und der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so erleidet es keine Veränderung; schüttet man in diese Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure und überlässt sie jetzt mehrere Tage sich selbst, so verliert sie nicht im geringsten ihre Durchsichtigkeit. Bemerkenswerth ist, dass die Mutterlauge, aus der die Krystalle angeschossen sind, durch die Säuren und auch durch die Dämpfe der schwefligen Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Es scheint also, dass die Kraft, welche die Krystalle hervorbringt, die Constitution des Salzes verändert, da die Krystalle andere Eigenschaften haben, als die Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. Diese Beobachtungen brachten mich natürlich darauf, einige Versuche anzustellen, um die Säure aus dem krystallisirten Kalisalze zu isoliren. Anfangs wendete ich die Weinsteinsäure an und erhielt gleich einen Niederschlag von Weinstein, ohne dass ein Zeichen der Zersetzung der Saure wahrgenommen worden wäre. Ich hätte dabei stehen bleiben können, indessen zog ich es vor, mich der Ueberchlorsäure zu bedienen, welche mit dem Kali ein noch unlöslicheres Salz bildet, als die Weinsteinsäure. Das unterschwefligsaure Kali wurde in kaltem Wasser gelöst und darauf die Auflösung der Ueberchlorsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Das überchlorsaure Kali fällt sogleich zu Boden, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit wenig Aufmerksamkeit trifft man sehr leicht den Punct, wo weder freie Ueberchlorsäure, noch unterschwefligsaures Kali sich darin befindet, sondern nur reine unterschweflige Säure. Die Flüssigkeit wird von dem überchlorsauren Kali abfiltrirt.

Die Concentration der Säure kann nur bei einer sehr geringen Hitze geschehen; wird eine zu hohe Temperatur ange-

wendet, so zerlegt sie sich augenblicklich. Um diesem zuvorzukommen, ist es am besten, sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu concentriren.

Die so erhaltene Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von fast syrupartiger Consistenz. Es tritt ein Augenblick ein, wo ihre Dichtigkeit nicht mehr zunehmen kann, ohne dass sie theilweise zersetzt wird; ihr Geschmack ist ausserordentlich sauer und bitter, scheint aber nicht sehr ätzend zu sein.

Der Luft ausgesetzt, zieht sie Feuchtigkeit an, in eine kleine Glasröhre gebracht und erhitzt, zerlegt sie sich bei 80°, es bildet sich schweflige Säure, und Schwefel wird abgesetzt. Sie trübt weder Strontianerde- noch Kalkerde-Salze; der Niederschlag, welcher sich in einer Barytauflösung bildet, verschwindet, wenn man destillirtes Wasser hinzufügt oder einige Tropfen Salpetersäure. In den Auflösungen der Salze des Eisens, des Zinks und des Kupfers wird keine Reaction hervorgebracht, die Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme schwarz wird. In der Auflösung des salpetersauren Silberoxydes wird zuerst ein gelblichweisser Niederschlag erzeugt, welcher augenblicklich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber bildet. Die Salze des Quecksilbers und des Platins werden gleichfalls schwarz gefällt. Man sieht, die Säure wirkt auf die verschiedenen Salze auf dieselbe Weise ein wie ihr Kalisalz.

Die Salpetersäure reagirt augenblicklich auf die concentrirte freie Säure, es bildet sich Stickstoffoxyd, Schwefel setzt sich ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Die Einwirkung der Chlorsäure ist nicht weniger bemerkenswerth als die der Salpetersäure. Die Zersetzung beider Säuren findet augenblicklich statt, und zwar ausserordentlich tumultuarisch. Schwefel wird frei, wie auch Chlor und Schwefelsäure erzeugt sich. Die Erscheinung ist ähnlich als wenn man einige Tropfen Chlorsäure in Alkohol oder Aether fallen lässt, nur dass in dem letzteren Fall sich der im Ueberschuss vorhandene entzündliche Körper entzündet. Die Chlorsäure, deren Einwirkung auf die unterschweflige Säure so lebhaft ist, wirkt nicht im geringsten auf das unterschwefligsaure Kali ein.

Die Anwendung der Ueberchlorsäure, um die schweflige Säure abzuscheiden, musste die Vermuthung erregen, dass beide

Säuren mit einander in Berührung stehen können, ohne sich d zerstören. In der That wirkt die Ueberchlorsäure, wenn d mit unterschwefliger Säure gemengt wird, durchaus nicht a diese ein. Die Schwefelsäure scheint die Zersetzung dadurd hervorzurufen, dass sie eine Temperaturerhöhung bewirkt. Di Chlorwasserstoffsäure übt keine Einwirkung auf sie aus.

Ich habe keine Versuche angestellt, um die Zusammensetzung der Säure direct zu bestimmen. Meine Untersuchungen in dieser Hinsicht haben sich nur auf das unterschwefligsaure Kali beschränkt. Ich bin fast gewiss, dass Schwefel und Sauerstoff sich in den Proportionen darin finden, wie sie von Gay Lussac angegeben worden sind. Das unterschwefligsaure Kali lässt beim Erhitzen auf einem Platinblech oder in einer Glasröhre Schwefel entweichen, der Rückstund besteht völlig aus neutralem schwefelsauren Kali, ohne im geringsten Schwefel oder Kali im Ueberschuss zu enthalten. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als wenn man das Salz betrachtet als bestehend aus 1 At. Kali und 3 At. unterschwefliger Säure. Die Hitze zerstört 2 At. Säure, deren Sauerstoff auf das nicht zersetzte Atom der Säure übergehen würde, um mit dem Kali schwefelsaures Kali zu bilden.

VI.

Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits.

Von

A. BREITHAUPT.

Durch die Güte des Hrn. Oberbergraths Fuchs bin ich i den Besitz einiger Bröckchen des von ihm bestimmten „*Eisenapatit*“ gekommen. Ich erlaube mir zu der *Bd. 18. S. 50 dieses Journals* gegebenen Beschreibung Folgendes zu bemerken. Sehr richtig sagt jener geistreiche und für Beobachtung reich begabte Naturforscher, dass weder bei dem Triplit noch bei dem neuen Mineral alle drei Spaltungsrichtungen, die basische, brachydiagonale und makrodiagonale, vorkämen; die letzte nämlich fehlt sowohl bei den genannten zwei Körpern, wie b Triphylin und Hetepozit, während die brachydiagonale und d basische wohl zu erkennen sind. Die genannten vier Miner

n gehören, nach allen Merkmalen zu urtheilen, einem und amselben Genus an (welches ich so eben in der systematischen omenclatur meines Handbuchs der Mineralogie, von φυλετεύω, h macho zum Zunftgenossen, *Phyletites* genannt habe und drucken lasse), wovon die Spaltbarkeit zuerst richtig durch rn. Oberbergrath Fuchs bei Gelegenheit seines Triphylin bestimmt worden ist, nämlich brachydiagonal deutlich, basisch eniger deutlich, primär-prismatisch undeutlich bis Spuren. Den Winkel des letztern giebt Hr. Fuchs 132° Ich habe alle die genannten Dinge äusserst mühsam am Reflexions-Goniometer it dem Bilde der Sonne zu messen versucht. Freilich ist diese Messung immer nur eine approximative; allein ich kenne keine andere Methode, um denn doch ein etwas brauchbares Resultat zu erhalten.

Der Triphylin *(Phyletites spathosus)* gab 131¼°, bei dem Petepozit *(Phyletites violaceus)* war nur auszumitteln, dass Basis und Brachydiagonale wirklich 90° hätten. Der Triplit *(Phyletites dimericus)* gab ein Prisma von 130° und der Eisenapatit *(Phyletites ferrosus)* 129¼°. Ich muss ausdrücklich bemerken, dass der Fehler leicht bis 2 Grad betragen kann. Die hier gegebenen Resultate sind jedoch Mittel aus mehreren Beobachtungen. Und selbst wenn ich einen doppelt grossen Fehler von 4 Grad zugestehen wollte, so würde doch immer fest stehen, dass die Prismen keine hexagonale sein können, sondern rhombische sein müssen, wie diess denn auch der Werth der vorkommenden Spaltungsrichtungen nicht anders erwarten lässt.

Es bleibt zu wünschen, dass für den Eisenapatit ein anderer nicht wohl zu entbehrender populärer Name in Vorschlag gekommen wäre, damit jeder durch den Namen selbst veranlassten falschen Beurtheilung vorgebeugt werde. Noch möchte ich annehmen, dass Triplit und Eisenapatit zweierlei Species seien, wie denn schon das Verhältniss an Eisen- und Mangan-Oxydul sehr abweicht. Das specifische Gewicht des Triplits fand ich in ausgezeichnet reinen lebhaft glänzenden und an den Kanten durchscheinenden Bröckchen höchstens 3,838, das des Eisenapatits wenigstens 3,964. Uebrigens ist es höchst merkwürdig, dass die chemische Zusammensetzung des letztern dasselbe Schema als der Apatit hat, und diess dürfte eine

Heteromorphie der gleichartigen phosphorsauren Verbindungen beweisen. Bei so bewandten Umständen möchte aber auch zweifelsohne im Triphylin Fluor oder Chlor mit vorkommen.

VII.

Beraunit,
ein neues Glied der Phyllit-Ordnung.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

Durch die Bestimmung des Eisenapatits wurde ich zugleich auf ein anderes phosphorsaures Eisen gewiesen, von welchem ich ganz kürzlich eine bessere Partie acquirirt habe, als die früheren in der bergacademischen Sammlung befindlich gewesenen. Dieses Mineral kommt zu Hrbek bei Beraun in Böhmen vor, und ganz wie der bekannte Kakoxen, ja zum Theil mit demselben und zwar als jüngeres Gebilde auf diesem aufsizzend, in Klüften eines kieselreichen dichten Brauneisensteins, der im Uebergangsgebirge lagert. Nach dem Fundorte wählte ich die obige populäre Benennung. Der Beraunit hat die nächste Aehnlichkeit mit Kobaltblüthe und Vivianit.

1. Mineralogische Charaktere.

Perlmutterglanz auf der vollkommensten Spaltungsfläche, übrigens Glasglanz.

Farbe dunkel hyacinthroth, der Sonne ausgesetzt dunkelt die Farbe bis röthlichbraun. Strich ochergelb mit einer Neigung in's Röthlichbraune.

In dünnen Blättchen bis halbdurchsichtig von schön hyacinthrother Farbe.

Die Gestalt ist eine krystallische Ausfüllung von schmalen Klüften, ohne deutliche Krystallisation. Eine Spaltungsrichtung ist vollkommen, eine zweite jene rechtwinklig schneidend, unvollkommen, also jedenfalls in das *rhombische Krystallisationssystem* gehörig. Meist strahlige Partien, zum Theil untereinander, zum Theil büschelförmig auseinander laufend, wie bei Kobaltblüthe.

Nicht sonderlich spröde.

Härte 2 bis 3, d. i. zwischen Gips und Glimmer.
Gewicht = 2,878.

2. *Chemische Charaktere.*

Schon vor längerer Zeit hatte ich mich mittelst des Löthrohrs davon überzeugt, dass das Mineral hauptsächlich aus phosphorsaurem Eisen bestehe. Die jüngst erhaltene Partie desselben gestattete mir zum ersten Male eine mineralogische Untersuchung und die Bröckchen davon übergab ich Hrn. G. P. Plattner, der die Güte hatte sie zu untersuchen und mir Folgendes mittheilt: „Im Glaskölbchen giebt der Beraunit ziemlich viel Wasser aus. In der Pincette der Löthrohrflamme ausgesetzt schmilzt er und färbt die äussere Flamme intensiv blaulich-grün. In Hydrochlorsäure löst er sich bis auf eine Spur, wahrscheinlich von Kieselerde, leicht auf. Wird die mit Wasser verdünnte saure Auflösung mit verschiedenen Reagentien geprüft, so erhält man als Resultat, dass sich das Eisen als *Oxyd*, und zwar völlig frei von Oxydul, in dem Minerale befindet. Es besteht demnach der Beraunit, wie Sie auch schon vermutheten, aus *phosphorsaurem Eisenoxydhydrat.*"

VIII.

Xanthokon,
ein neues Glied der Ordnung der Blenden.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

Da das Mineral durch die gelbe Farbe seines Strichpulvers ausgezeichnet erscheint, so erhielt es von ξανθός hochgelb und κόνις Staub, Pulver, den obigen Namen.

a. Mineralogische Charaktere.

Demantglanz.

In der Masse dunkel cochenillroth bis fast nelkenbraun, in den zartesten Krystallen bis pomeranzengelb. Strich lebhaft glänzend und dunkel pomeranzengelb, wenig in's Gelblichbraune fallend.

An den Kanten durchscheinend, in Kryställchen bis fast

halbdurchsichtig und dann von lichterer pomeranzengelber Farbe als im Striche. *)

Nierenförmige Gestalten, die im Innern aus krystallinisch-körnigen Stücken bestehen, auch wohl höchst zarte Drusen haben, im Aeussern aber in meist nur mikroskopische Krystalle ausgehen, welche entweder und sehr wahrscheinlich Combinationen eines rhombischen Prisma mit einem Hemidoma zur Brachydiagonale, oder spitze Rhomboëder sind. Spaltbar, wenig deutlich, in noch zu bestimmenden Richtungen. Bruch zwischen uneben und muschlig.

Milde.

Härte 2 bis 3. (Gips bis Glimmer.)

Specifisches Gewicht 4,112 bis 4,159. (3 Beobacht.)

Hiernach steht der Xanthokon dem Realgar am nächsten, doch zeigt er auch in den Krystallpartien grosse Aehnlichkeit mit dem pomeranzengelben Schwefel, welchen die Sicilianer *Solfo grasso* nennen.

b. Chemische Charaktere.

Die chemische Beschaffenheit bestätigt jene erste Aehnlichkeit, denn das Mineral ist so leichtflüssig, dass es schon in der Flamme eines Lichtes schmilzt und dabei Dämpfe entwickelt, die nach schwefliger Säure und nach Arsen riechen. Hr. G. P. Plattner hatte die Güte, folgende Untersuchungen damit vorzunehmen. In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Spiritusflamme erhitzt, schmolz ein ganzes Korn sogleich und sublimirte weisse arsenige Säure und rothes Schwefelarsen. Beim Zublasen mit dem Löthrohre war jedoch der Körper, nach jener Sublimation, strengflüssiger. Mittelst mehrerer angewendeter Reagentien konnten keine anderen Bestandtheile ausgemittelt werden, als: Schwefel, Arsen und Silber; denn von Eisen war eine kaum merkliche Spur vorhanden. Die Silberprobe ergab 59,1% Silber. Da nun in der Arsensilberblende über 64% Silber enthalten sind, so muss in dem Xanthokon ein anderes Mischungsverhältniss der genannten 3 Be-

*) Beim Eugenglanz zeigt sich ein ähnliches Verhalten, denn während er rothe Durchscheinenheit besitzt, giebt er einen schwarzen Strich.

Bestandtheile existiren und wahrscheinlich ist mehr Schwefel darin enthalten. Jedenfalls ist er ein die Arsensilberblende und das Realgar besser verbindendes Glied in der Reihe der Blenden. Es dürfte schwer werden, eine zu einer quantitativen Analyse nöthige Menge zu erhalten.

c. *Vorkommen.*

Diese neue Species nahm ich auf einer alten Erzstufe unserer bergacademischen Sammlung wahr. Es bricht Arsensilberblende in Krystallen bei, die zum Theil auf dem Xanthokon aufsitzen, der mithin das ältere Gebilde sein muss. Das Stück ist im Jahre 1797 auf der Grube Himmelsfürst, bei Erbisdorf unweit Freiberg, vorgekommen.

IX.

Ueber das Verhalten des Asparagins unter hohem Drucke.

Von

O. L. ERDMANN.

Bekanntlich haben Boutron-Charlard und Pelouze *) die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass das in destillirtem Wasser aufgelöste Asparagin unter dem Drucke von 2 — 3 Atmosphären sich in asparaginsaures Ammoniak verwandelt. Sie geben über das bei dem Versuche angewandte Verfahren blos an, dass sie sich dabei einer an beiden Enden vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhre bedienten, welche *nach dem Erhalten* geöffnet wurde. Hieraus geht hervor, dass der Versuch unter Anwendung höherer Temperatur angestellt wurde. Indessen ist die Erfahrung von Pelouze und Boutron-Charlard in mehrere Lehrbücher ohne Erwähnung des letztern Umstandes übergegangen und es scheint, dass man die beobachtete Umwandlung weniger für eine Wirkung der bei dem Versuche angewandten höheren Temperatur als vielmehr des mechanischen Druckes, welchem die Verbindung ausgesetzt wurde, zu halten geneigt ist. Ich hielt es deshalb nicht für überflüssig, die

---

*) *Ann. de Chimie LII. 101.*

Wirkung des Druckes auf das in Wasser aufgelöste Aspa bei gewöhnlicher Temperatur zu prüfen. Ich bediente dabei eines von Oertling nach Oersted's Angabe gefe ten Compressionsapparates, welcher die Anwendung eines D kes von mehr als 30 Atmosphären gestattete. Auflösungen Asparagin in Wasser von verschiedener Concentration wu in Glasröhren gebracht, die an dem einen Ende verschlo am andern offen waren, sodann mit dem offenen Ende i Gefäss mit Quecksilber eingetaucht, dieses in das mit W angefüllte Compressionsgefäss gesetzt und darauf so l Wasser in letzteres eingepresst, bis der zugleich mit ei schlossene Druckmesser einen Druck von 30 Atmosphären zeigte. Diesem Drucke blieben die eingeschlossenen R mehrere Stunden lang ausgesetzt. Nach Oeffnung des Appa und Herausnehmen der Röhren fand sich das Asparagin unverändert, die Auflösung fällte Silber- und Bleisalze nicht, wickelte in der Kälte, mit Kali zusammengebracht, kein moniak und lieferte beim Verdunsten Krystalle von Aspa mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Hiernach sc die Umwandlung des Asparagins in asparaginsaures Amm blos eine Wirkung der Wärme und nicht des Druckes zu Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche den Einfluss des Druckes auf andere Körper angestellt, che leicht metamerischen Umwandlungen unterworfen sind mit andern Körpern eine gleiche Zusammensetzung bes Ich prüfte in dieser Beziehung cyansaures Ammoniak, I stoff, Traubenzucker, Rohrzucker, Stärke, Weinsäure und T bensäure; allein keine dieser Substanzen erlitt unter dem D von 20—30 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur i eine bemerkbare Veränderung.

X.

Auffindung des Arseniks.

Hr. Persoz hat gefunden, dass das Arsenik, gleic ob es in einem Mineral oder einer organischen Substanz halten ist, sehr leicht aufgefunden und abgeschieden w

kann, wenn man es in ein arseniksaures Salz verwandelt und diess wiederum in arsenige Säure, sowohl durch schwefelige Säure als durch Salmiak. Die arsenige Säure wird sehr leicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelarsenik umgewandelt.

(Compt. rend. X. 499.)

XI.

Stickstoffverbindungen des Naphthalins.

Hr. Laurent hat gefunden, dass das Naphthalin mit der Salpetersäure fünf verschiedene Verbindungen hervorbringen kann, von denen vier so zusammengesetzt sind, dass man durch Hinzufügen der Elemente des Wassers die des Naphthalins und der Salpetersäure erhält. Sie sind alle krystallisirbar, neutral, mehr oder weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und besitzen unter einander die grösste Aehnlichkeit.

(Compt. rend. X. 464.)

XII.

Ueber die Krystallform des Antimons.

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. Elsner.)

— Eben so habe ich durch vorsichtiges Umschmelzen und Krystallisiren recht deutliche Krystalle von Antimon erhalten, die sich als deutliche Rhomboëder zu erkennen gaben. Hauy hielt bekanntlich die Krystallform des Antimons für ein Octaëder, Marx für ein Rhomboëder. Letztere Ansicht ist die richtige. Besieht man die Krystalle nicht genau, so erscheinen sie als Rhombenoctaëder, bei genauer Betrachtung aber findet man, dass sie gesetzmässige Aggregate von einzelnen Rhomboëdern darstellen.

XIII.

Literarische Nachweisungen.

Repertor. f. d. Pharmacie. 2. R. Bd. 19. 2.

Ueber einige seltene Bestandtheile in Mineralwässern. Von A. Buch ner sen.

Untersuchung der Clevener Trauben, bes. in Bezug auf ihr Arom Von Zenneck.

Physiologisch-chemische Abhandlung über das Smegma praeputii. V Carl Stickel.

Annalen der Chemie und Pharmacie, von Liebig und Wöhler. Februar.

Bemerkungen zu den Abhandlungen v. Dumas, Pelouze, M lon über die Chloressigsäure und den Kohlenwasserstoff aus d essigsauren Salzen u. s. w. Von J. Liebig.

Kuhlmann, über Aetherbildung (Fortsetzung).

Notiz über ein krystallinisches Product der Zersetzung des äthe schen Senföles.

Literatur.

Torfbüchlein, oder Eigenschaften, Gewinnung und Benutzung d Torfs. Von F. G. Wieck. Chemnitz, Exped. d. Gewerbblattes Sachsen. 8. 56 S. Mit Zeichnungen. 9 ggr.

Die Beleuchtung mit Gas aus Stein- und Braunkohlen, Torf, Oe Fett, Harzen etc. Mit vorgängigen Untersuchungen über den Geha dieser Brennmaterialien an Wasser- und Kohlenstoff, ihr Leuch vermögen und ihre fabrikökonomische Anwendung, nebst statis Angaben über die Gewinnung derselben etc. und einer Beurtheilun der neu vorgeschlagenen Verfahrungsweisen bei der Gasbereitung Von Pelouze dem Vater, Dir. der Gasanstalt der engl. Com Manby Wilson zu Paris, und Pelouze dem Sohne, Prof. der Che mie zu Paris. Uebersetzt von Bruhn. 1—4 Heft, mit 24 Tafeln Chemnitz, Exp. d. Gewerbblattes für Sachsen. 1839. 8. 2⅔ Thlr.

XIV.

Ueber die Galle.

Von

BERZELIUS.

(Im Auszuge aus dessen Lehrb. d. Chemie. Bd. IX, p. 247.)

Nachdem wir auf diese Weise, sagt der Verf. mit Beziehung auf Demarcay's Untersuchungen über die Galle (*d. J. 15, 193*), innerhalb eines Zeitraums von mehr als 30 Jahren hinsichtlich des Hauptbegriffs von der Natur der Galle in einem Zirkel gegangen sind, freilich nicht ohne bedeutende Vermehrung unserer Kenntnisse, stehen wir wieder auf demselben Punct, und ungeachtet aller der Erfahrungen, die wir durch die angeführten Arbeiten gewonnen haben, wäre es doch nicht möglich, ohne neue Untersuchungen einen nur einigermaassen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der Galle zu geben. Ich werde sie nun abhandeln nach den Untersuchungen, die ich neuerlich in dieser Absicht mit der Ochsengalle angestellt habe.

Wie erwähnt wurde, kann die Analyse der Galle auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Schwefelsäure oder durch Bleisalze; allein sie muss, damit so viel wie möglich Metamorphosen vermieden werden, mit andern, als den bis jetzt angewandten Vorsichtsmaassregeln angestellt werden.

1. Analyse der Galle durch Schwefelsäure. Die Ochsengalle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raume auf + 100° bis + 110° steigen muss, damit die Masse so trocken wird, dass sie zu Pulver gerieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fliesst zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol

unlösliche Salze und Thierstoffe zurücklässt, dagegen eine
bindung des bittren Bestandtheils der Galle mit Alkali, öl
und margarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in
ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene L
wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem A
gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird,
darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe
auflöst und der für sich genommen wird. Die Lösung in
serfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und
Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser
mischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag g
wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht
serfrei zu sein braucht, abwäscht. Zu der filtrirten L
tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welche
durch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich
nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird
lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt
Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern
braungelb und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung
Farbe grösstentheils verloren hat und sich nur noch in's
zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol
0,84 ausgewaschen.

Der erste Niederschlag mit Chlorbaryum enthält den
welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, verbunden mit
ryterde. Ich nenne ihn *Biliverdin* (von *bilis* Galle und
dire grün werden). Der andere, oder der Niederschlag
Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben
bestoff, welchen ich *Bilifulvin* (von *bilis* Galle und *fu*
rothgelb) nenne, einen extractähnlichen Stoff und einen
thümlichen, stickstoffhaltigen Thierstoff, auf welche ich
unten zurückkommen werde.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde,
mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte k
saure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der Flü
keit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Tr
verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so da
Masse so trocken wird, dass sie springt und hart wird.
wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, wel
neu gebildetes Kochsalz und Chlorbaryum zurücklässt.

Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der inneren Seite des Glases nach ein paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlensaure Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blassgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis + 100° bis + 110° erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr beigemischtes Wasser verliert und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse zurückläßt, die man schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigemachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheile in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es den bittren elektronegativen Bestandtheil der Galle darstellt, so rein, wie er erhalten werden kann. Dieser Bestandtheil ist es, welchen ich in meiner älteren Analyse Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Er hat folgende Eigenschaften: Er ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über + 100° erhitzt werden ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblähen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird er braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert er ammoniakalische Producte. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfliessen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen, beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt er blassgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen habe ich ihn fast farblos erhalten. Er ist unlöslich in Aether, röthet Lakmuspapier. Wenn seine Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne dass etwas niederfällt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie wieder weniger trübe. Nach Verlauf von ein paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt, ohne jedoch sich zu klären. Er verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Er giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden und von wasserfreiem Alkohol aber nicht von Aether, aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und nach einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit grösserem Rückstand auf und die Lösung ist blassgelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Bei einer flüchtigen Beurtheilung sieht es also aus, als wäre dieser Bestandtheil eine eigenthümliche schwache Säure, die in

Galle mit Alkali gesättigt wäre, und als mache also dieses einen charakteristischen Bestandtheil der Galle aus. Aber Verhältniss ist nicht so einfach, wie es aussieht.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit feingesammtem Bleioxyd, welches man allmählig in kleinen Porzusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb weAugenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, das Meiste von dem hinzugemischten Oxyde vor aller weiEinwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des oxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche se gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach liche Lösung im Wasserbade zur Trockne und giesst, wenn ehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien hol darauf, welcher sie auflöst mit Zurücklassung eines geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstanden man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht, er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine ng in Alkohol, die sich sehr wenig in's Gelbe zieht und be, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die ng übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich scheiaber Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der uch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet diess nicht statt. Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe Lakmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei, emerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer tion auf Lakmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwere verdunstet, lässt sie einen klaren, durchscheinenden, in erer Masse fast ganz farblosen Körper.

Dieser Körper, welchen ich *Bilin* (von *bilis* Galle) nenat folgende Eigenschaften: Er bildet eine klare, schwach liche oder farblose weiche Masse, ist ohne Geruch und bittrem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge wächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im unde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an süsslich bittren Stoff aus *Abrus precatorius* (*Bd. VI. pag.*

445) erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbe
Süssliches, was aber von verschiedenen Personen ungleic
urtheilt wird, und bisweilen habe ich den Geschmack e
derselben Probe an einem Tage nur bitter und an dem
Tage zugleich süsslich gefunden. In einer Temperatur
über + 100° bläht er sich auf in derselben Art, wie ich
hin von dem mit Bleioxyd nicht behandelten Gallenstoff er
habe, und er verhält sich diesem beim Glühen und b
trocknen Destillation gleich. In Wasser ist er nach allen
hältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in alle
hältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden.
die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach
ker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht i
ringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhäl
löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird
diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's
Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter
Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystalli
zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingem
essigsauren Natron angehört. Gmelin erhielt es durch
fällung der Galle mit Bleiessig, wobei die unorganischen S
mit dem Bleioxyd ausgefällt wurden und alle Basen mit E
säure verbunden in der Flüssigkeit zurückblieben, die
Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung b
Vertreibung der Essigsäure ein Gemisch von diesen Salze
Bilin, aber auch dieses in einem veränderten Zustande zurück

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung metamorp
zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dass schon
jenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luft
Raum zurückbleibt, auf Lakmuspapier sauer reagirt, und
Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig
Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten p
ähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem
geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade
dunstet wird, so dass ich daran zweifle, ob überhaupt
selbe in fester Gestalt völlig unverändert erhalten werden

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säure
fällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht
Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet

t durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit em Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali vermischt, so eidet sich eine in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, bflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab, die darauf in sserfreiem Alkohol löslich ist. Daraus folgt also, dass das n zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft , dass aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Was- die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Biline metamorphosirt zu werden wird ssordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung gleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren ertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass s unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht die, welche nur Wasser und Wärme hervorbringen. Die eralsäuren fällen die Producte der Metamorphose grösstens aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie ver- dern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure auf- löst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmählig ein gel- harziger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr geschieden wird, wenn man sie erkalten lässt. Dieses erste oduct ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; entbält Bilin chemisch verbunden mit einem der Producte Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung ent- lten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder rückkommen werden. Setzt man die Digestion mit der Säure t, so verändert sich allmählig auch dieser, und die Probe, die Metamorphose beendet ist, besteht darin, dass, nach m Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abge- tzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Was- r nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es zu gemischt wird. Wenn diess der Fall ist, giesst man die äure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis diess nicht hr stattfindet. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, giesst sie nn ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser

ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und b
delt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wass
giesst diess ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die da
Wasserbade bis zur Trockne verdunstet wird. Dieser
stand wird ein paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die
im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung lass
gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von
Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körp
kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und
aus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen e
werden. Dieser Körper ist Taurin, welches weiter unte
sonders beschrieben werden soll, da es für die Entwick
der Zusammensetzung der Galle ohne weiteren Einflu
Die Flüssigkeit hat also 2 Producte der Metamorphose de
lins enthalten, nämlich Taurin und das Ammoniak des Sal

Der harzähnliche Körper enthält drei andere, ohne
genauere Kenntniss wir nicht zu einem richtigen Begri
der Natur der Galle gelangen können. Man behandelt ih
kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwa
löst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher
per ungelöst zurück, welchen ich *Dyslysin* (von *δυς* u
und *λύσις* Lösung) nennen will.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch
er wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten,
langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen N
schlag ab und lässt nach der freiwilligen Verdunstung
weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von k
sauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche S
die schwierig von einander vollständig zu trennen sind.
sie mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit
baryum versetzt, so entsteht ein Niederschlag von dem
salz der einen Säure, welche in Alkohol schwer lösli
während das Barytsalz der andern Säure darin löslich
aber sowohl die Lösung als der Niederschlag enthalten
schungen von dem Barytsalz der andern Säure. Ich
es nur als eine Reaction an, durch welche man sich
überzeugen kann, dass man es mit mehr als einem Körp
thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes w
Fellinsäure (von *fel*, *fellis* Galle), *Acidum fellicum*, n

und die Säure des unlöslichen Salzes *Cholinsäure* (von χολή, Galle), *Acidum cholinicum* *).

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, dass man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volumen Wasser vermischt und einige Stunden in Ruhe lässt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgegossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flocken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung, bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks.

Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsaure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsaure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen.

Die Lösung des fellinsauren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in Wasser einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmählig erweicht und unter Zurücklassung von weissem, aufgequollenem sauren cholinsauren Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührte, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholinsäure.

Die *Fellinsäure* erhält man durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die,

*) Zum Unterschied von Cholsäure, *acidum cholicum*.

wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmählig sammeln u zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an de Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig reinen Zustand backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweiss flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen wei und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ih hartnäckig an und werden am besten durch langes Wasche entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit grösseren Verhältnisse auszieht, als die Fellinsäure. Sie lässt sich leich pulverisiren, ist geruchlos und schmeckt bitter. Sie schmilz über + 100° zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgieb und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend is Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich un verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwol lenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser ge kocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse un löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, wel ches nach dem Erkalten trübe ist, ohne etwas abzusetzen, un nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf de Gefäss zurückläßt. — Die Lösung in Wasser röthet Lakmus papier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in ver dünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lakmus papier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim frei willigen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als vo Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten set sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flache Gefäss schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdun stung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wir dann zu einem weissen Magma, welches endlich eintrockn und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalie in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Sa ze, die durch einen Ueberschuss von kaustischem oder kohlen saurem Alkali gefällt werden, ohne dass in der Flüssigke etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Dies Salze schmecken bitter wie die Galle selbst, ohne etwas Süss liches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasse mit Chlorbaryum vermischt, so bekommt man einen weisse Niederschlag von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenback

zu einer pflasterähnlichen Masse, die in heissem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst und setzt sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die *Cholinsäure* wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filter, nach dem Waschen, während des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüssigkeit zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade auflöslich. Kohlensaure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichtem Leim im Ansehen ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbaryum vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.

Die Producte der Metamorphose des Bilins sind also: Ammoniak, Taurin, Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Ob diese immer in derselben relativen Menge gebildet werden, oder ob eine länger fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren

das eine von den drei zuletzt genannten in die anderen verwandelt, ist nicht untersucht, aber es ist möglich.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilin abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit und darauf in gelinder Digestion mit kohlensaurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlensaures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektronegative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlensaures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer concentrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säure daraus gefällt, so dass viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muss, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflasterähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Producte der Metamorphose des Bilin erhält.

Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüssigkeit, gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch wohl entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird.

Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlensaures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefelsaures Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet

so dass es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo diess nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lakmuspapier röthet und identisch ist mit Thénard's *Picromel* und mit Demarçay's *Acide choléique**), die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich in's Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmählig auf den Boden des Gefässes abfliesst und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen, aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen.

Der Aether wird abdestillirt; er lässt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leicht löslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiss und pflasterförmig wird, wobei das Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bittren Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und cholinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverförmigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist.

Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig als möglich wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie auf's Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurücklässt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschrie-

---

*) Diese enthalten jedoch zugleich Oelsäure und Margarinsäure, die, wenn sie nach der hier angeführten Methode bereitet wird, im voraus abgeschieden worden sind.

benen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher auf's Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und diess geht so lange fort als man es fortsetzen mag, bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Mal bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu sein, dass das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die Verbindung mit einer Basis im Ueberschuss behandelt wird, wobei sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil vom Bilin wird dann abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Bilins mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Portionen zwischen Bilin und Fellinsäure, so wie Cholinsäure (wenn anders die letztgenannte nicht blos mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reicher zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und, wie wir weiter unten sehen werden, wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden sein. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so gehören diese Verbindungen zu derselben Art von complexen Säuren, wie die Indigo- und die Oenyl-Schwefelsäuren, von denen die Bilinverbindungen in so fern abweichen, dass ein Theil des Bilins durch Uebersättigung abgeschieden werden kann. So lange nicht die hierbei jedenfalls untergeordnete Rolle der Cholinsäure bestimmt bekannt ist, werde ich die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung *Bilifellinsäure* nennen.

Nun bleibt die Frage übrig: sind diese Säuren auch wirklich in der Galle enthalten? Die vorhergehenden Versuche beweisen darüber nichts. Die Galle war abgedunstet, war mit Schwefelsäure behandelt u. s. w. Es ist leicht einzusehen, dass sie durch die analytische Behandlung der Galle durch Metamorphose entstanden sein können. Die Antwort dieser Fragen giebt die Analyse mit Bleisalzen.

2. *Analyse der Galle durch Bleisalze.* Die Galle, so wie sie aus einer frischen Gallenblase entleert ist, wird zur Abscheidung des Schleimes mit ein wenig verdünnter Essigsäure oder auch mit ihrem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Das erstere Verfahren giebt ein reineres Resultat als das letztere, aber beide führen zu demselben Schluss. Die Lösung wird filtrirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. In beiden Fällen wird ein hellgelber Niederschlag in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filter nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem Wasser grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammenzubacken. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der Niederschlag reichlicher und gemischter. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als dieselbe Verbindung, welche vorhin beschrieben worden ist. Sie enthält ausserdem basisch-salzsaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschuss.

In der Flüssigkeit bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht beim Zusatz von kaustischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche Niederschlag von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsengallen ungleich viel.

Wird er mit kohlensaurem Natron zersetzt, so bekommt man kohlensaures Bleioxyd und bilifellinsaures Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt mit den Eigenschaften welche ich vorhin erwähnt habe. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen und man erhält einen bittren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuss von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellinsaures Oxyd liefert.

Die Aetherlösung lässt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Terpentin. Schon Gmelin hat gezeigt, dass diess von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, dass er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällte; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Ich habe gefunden, dass, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt und damit mehrere Male, mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird, die Fellinsäure ganz und ein grosser Theil der Cholinsäure ausgezogen wird, und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende weiche Masse zurücklässt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht.

Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Producte frei von fetten Säuren

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Galle Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und dass die Metamorphose des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat; aber sie scheint nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten zu sein. Vielleicht ist sie bisweilen ganz unterblieben und in anderen Fällen sehr weit vorgeschritten, bevor die Galle ausgeleert wird; denn ich habe Beispiele von Ochsengalle gehabt, die wenig Augenblicke nach der Zumischung von Schwefelsäure und ohne Mitwirkung von

ärme die Bilifellinsäure abgesetzt hatte. Man hat also kei-
n Grund zu vermuthen, das Bilin in der Galle stehe zu der
rhandenen Fellinsäure und Cholinsäure in einem nothwendigen
d bestimmten chemischen Verhältnisse.

Wirkung von Säuren auf Galle. Nachdem wir nun den
influss der Säuren auf Bilin kennen gelernt haben, will ich
re Wirkungen auf die Galle, im Ganzen genommen, anführen,
elche in eine besondere Betrachtung gezogen zu werden ver-
ienen. Ich habe erwähnt, dass alle Säuren Schleim aus der
alle fällen. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann
an jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure
r frischen Galle setzen, ohne dass sie etwas ausfällen. Wird
s Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis
fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, übergossen, so wird
s davon vollständig aufgelöst und wird selbst nicht nach 48
Stunden trübe, es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt wer-
den, ohne sich zu trüben. Wenn aber die Lösung zum Dige-
iren hingestellt wird, so fängt sie bald an ein grünliches
ickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs
ine syrupdicke Flüssigkeit ist, bei fortgesetzter Digestion aber
mer weniger flüssig wird. Lässt man nach ein paar Stunden
ie Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche
chwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und
bgeschäumt werden kann. Diess ist Gallenfett und besteht aus
ten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat, ist nun Bilifellin-
äure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von
chwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet
ch darauf, dass das Bilin durch den gemeinschaftlichen Ein-
ss von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wo-
i Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird,
e in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher aus-
fällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide cholèique.*
Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt
ch das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist,
rauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist,
nd am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt kein Kenn-
eichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper
ur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueber-
chuss der harzartigen Säuren besteht. Man findet nur, dass

das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüs ist, dann allmählig schwerflüssiger wird und am Ende nur we ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich n dem Abgiessen der Mutterlauge immer weniger leicht in kalt Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, a nachdem es angefangen hat beim Erkalten fest zu werden. A diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niem ein gleich zusammengesetztes Product erhalten werden. M bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schw felsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenann oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Chol säure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gall grün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation halten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. I habe versucht die Mutterlauge mit Wasser, dem Schwefelsä zugemischt war, wegzuwaschen und darauf dieses mit Aetl in kleinen Portionen nach einander, wodurch die freie Schw felsäure ausgezogen wurde, und fand, wenn der wohl getro nete Rückstand in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum g fällt wurde, einen Gehalt von Schwefelsäure, der 5,8 Proc entsprach.

Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so enthält erste Absatz Salzsäure, die auf gleiche Weise dargethan w den kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit ko lensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bl oxyd enthält.

Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschl bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünn Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und dar mit geschlämmtem Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angefüh Weise behandelt wird. Das Gallengrün und die fetten Säu werden theils von dem Aether weggenommen, theils blei sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

Demarçay's *acide choléique*. Demarçay hat mit d ser sauren Masse, die er für eine eigenthümliche, selbstständ Säure hielt, eine umständliche Untersuchung vorgenommen,

n Resultate ich nun anführen will. Er bereitete sie auf eierlei Weise:

1. *Mit Schwefelsäure.* Das Alkoholextract der Galle wird 100 Th. Wasser aufgelöst und mit 1 Th. Schwefelsäure, e mit 100 Th. Wasser verdünnt ist, vermischt, darauf die üssigkeit verdunstet, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen f der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Das l oder Fett wird abgenommen, die saure Flüssigkeit von dem hatz auf dem Boden abgegossen und diese bis auf ¼ ihres ünglichen Volumens abgedunstet, worauf man sie wieder erlten lässt. Das Abgesetzte wird zu dem ersteren gemischt, iederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol ufgelöst, die Schwefelsäure so genau wie möglich durch Baytwasser ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupdicke conentrirt, dann mit wenig Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und weiter eingetrocknet.

2. Das Alkoholextract der Galle wird in Wasser gelöst nd mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, während die rei werdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird. Der pflasterähnliche Niederschlag wird gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil auflöst und einen andern zurücklässt, worüber Demarçay anführt, dass der gelöste Theil ein saures Salz und der ungelöste ein basisches Salz sei. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und darauf vollständig eingetrocknet, zuletzt unter der Luftpumpe in einem kurz vorher auf + 120° erhitzten Sandbade, wobei die Masse sich ganz so wie reines Bilin zu einer blasigen Masse aufbläht.

Es ist klar, dass bei diesen Bereitungsmethoden niemals absolut dasselbe Product zweimal erhalten werden kann. Ich habe vorhin die Ursache angeführt, warum dieses bei Anwendung der Schwefelsäure zur Bereitung nicht geschehen kann. Bei der letzten Bereitungsart wäre es möglich, dass Bilifellinsäure erhalten wird; aber wenn diese dann mit Aether behandelt werden soll, um sie von fetten Säuren zu befreien, so werden auch unbestimmte Portionen von Fellinsäure und Cholinsäure ausgezogen, deren Quantitäten nach denen des Aethers variiren.

Demarçay beschreibt die so bereitete Säure folgender-

maassen: Sie ist eine gelbe, spröde, blasige Masse, leicht z pulverisiren, ihr Staub reizt stark die Nase, ohne jedoch ein bestimmten Geruch zu haben. Sie schmeckt bitter und verträ eine Temperatur bis + 200°, ohne zersetzt zu werden. Darüb bläht sie sich auf und wird zersetzt, wobei sie sich entzünd und mit leuchtender, russender Flamme brennt, mit Zurückla sung einer blasigen, ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. der Luft fällt sie von aufgenommenem Wasser zusammen u erweicht, ohne gelöst zu werden oder zu zerfliessen. Sie i bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass m das Gefäss, auf dem etwas davon haftet, rein spülen kan Frisch aus der Galle gefällt, ist sie in Wasser viel leichtlös cher; lässt man sie aber einige Tage aufgelöst stehen, so fä sie in Tropfen nieder, wiewohl die Lösung dann noch bitt schmeckt. Von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen au gelöst, von Aether wenig oder nicht. Mit Basen bildet sie e genthümliche, bitter schmeckende Salze, theils saure, theils ne trale, theils basische, von welchen die löslichen in trockn Gestalt extractähnlich sind. Aus diesen Salzen wird sie dur alle Säuren gefällt, selbst durch Essigsäure, welche sie nic aus der Galle fällt.

Diese Beschreibung fällt ganz mit der der Bilifellinsäu zusammen, enthält aber einige Abweichungen, die zeigen, da Demarçay es mit einer Bilifellinsäure zu thun hatte, die ein Ueberschuss von den harzartigen Säuren enthielt, weil d Bilifellinsäure nicht durch Essigsäure gefällt und mit Leichti keit von essigsaurem Kali und Natron aufgelöst wird, w schon Thénard fand. Ihre Eigenschaft, aus der Lösung Wasser nach einigen Tagen wieder niederzufallen, zeigt ei fortschreitende Metamorphose. Dass sie von Aether veränd wird, ist vorhin gezeigt worden. Sie ist sowohl von Dema çay als auch von Dumas analysirt worden. Sie haben g funden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet
Kohlenstoff	63,707	63,5	42	63,7
Wasserstoff	8,821	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,255	3,3	2	3,5
Sauerstoff	24,217	23,9	12	23,9.

Demarçay hat 4 mit einander übereinstimmende Analys

emacht. Diese Gleichheit in dem Resultat, wenn anders die Analysen mit den Producten verschiedener Operationen angestellt worden sind, worüber jedoch nichts angeführt wird, ist sehr wunderbar, da wir es mit einem so gemischten Körper zu thun haben, der bei verschiedenen Darstellungen so ungleich erhalten werden kann. Zufolge der Versuche von Demarçay ist das aus der Analyse hergeleitete Atomgewicht = 4960 und das aus der Analyse der Salze dieser Säure = 5012.

Das nach beendigter Metamorphose des Bilins der Galle durch Einwirkung von Säuren übrigbleibende harzähnliche Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin hielt Demarçay für eine einzige Säure, die er *acide choloïdique* nannte. Sie ist sowohl von ihm als von Dumas analysirt worden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,16	73,3	38	73,0
Wasserstoff	9,48	9,7	60	9,4
Sauerstoff	17,36	17,0	7	17,6.

Wenn diese drei Körper bei der Metamorphose des Bilins stets in gleicher relativer Menge hervorgebracht werden, so kann die Uebereinstimmung der Analysen von diesem mechanisch gemischten Producte erklärt werden. Demarçay versuchte die Sättigungscapacität davon zu bestimmen, aber er bekam niemals zwei gleiche Resultate, was nach dem vorhin über diese Körper Angeführten leicht begreiflich ist.

Veränderung der Galle durch Kochen mit Alkali. Demarçay hat gezeigt, dass, wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muss, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, bis sie so concentrirt geworden, dass sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Cholsäure verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man lässt die Masse sich dann so concentriren, dass das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, dass er theils Bilifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer

wurde diese rein zu bekommen, und wiewohl Demarçay e klärt, dass er den ganzen Gehalt an bittrem Bestandtheil d Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch zie lich klar zu sein, dass bereits gebildete Fellinsäure und Ch linsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Ich liess eine Auflösung des Alkoholextracts in Was einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem K kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit e wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfing, und li es dann so concentrirt werden, dass sich dieses daraus abschie worauf die farblose alkalische Flüssigkeit davon abgegoss das Bilinkali in Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt wurd Dabei bekam ich einen weissen, leichten, krystallinischen Nie derschlag, den ich auf ein Filter nahm, mit Wasser abwus und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Kry stallen zusammengewebte Masse dar, ganz so wie Gmelin d Cholsäure beschreibt.

Veränderung der Galle bei langer Aufbewahrung. D Galle hat eine grosse Neigung zu faulen und stinkend zu wer den. Diess wird durch den darin enthaltenen Schleim vera lasst, der die Veränderungen derselben katalytisch einzuleit scheint, indem sie nach Abscheidung des Schleims nicht me stattfinden. Was hierbei entsteht, ist noch zu untersuchen.

In Apotheken wird zu medicinischem Behuf, durch Ab dunstung der Ochsengalle im Wasserbade, sogenannte *bilis bo bula spissata* bereitet. Diese wird oft Jahre alt, bevor s verbraucht wird, und erleidet während dessen eine langsam fort schreitende Metamorphose, die verschieden von der zu se scheint, welche durch Säuren hervorgebracht wird. Ich hab eine solche Galle nach ungefähr 8monatlicher Aufbewahrun untersucht.

Sie war halbflüssig, wie ein dicker grünlichbrauner Syru roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte a einem in Salpetersäure getauchten Glasstab weisse Dämpfe. S wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidun von Fett mit Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst un diese Lösung zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwass behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. S schieden die färbenden Stoffe ab und liessen eine blassgelb

sung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. s Alkoholextract wurde in Wasser aufgelöst und mit Essigure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. e mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit liess, zur Trockne vernstet, noch eine Portion Bilin zurück, wiewohl sehr wenig Verhältniss zu der angewandten Menge von Galle.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in wenigem vernntem kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Hogdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde r Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit geibt. Dann wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt, dass unfähr ihre 100fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt orden war, und gekocht, bis nur noch ¼ der Flüssigkeit rig war. Während dessen entstand ein reichlicher weisser iederschlag, welcher nicht zusammenbackte und beim Erlten zu Boden sank. Die Flüssigkeit ging klar und gelbch durch und gab bei Wiederholung des Verdunstens und eicher Behandlung nichts mehr von diesem Niederschlag.

Der weisse Niederschlag wurde in Ammoniak, in kleinem eberschuss zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbapm versetzt, welches einen weissen Niederschlag gab, der eder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte und fast ganz löslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. iser Niederschlag wurde darauf kochend mit kohlensaurem atron zersetzt, welches kohlensaure Baryterde ungelöst zurückss, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weisn flockigen, nicht zusammenbackenden Körper; ich nenne ihn

Cholansäure (Acidum cholanicum). Diese Säure hat folende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiss, erdig, ofärbend, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst bei einer edeutend höheren Temperatur als + 100° und giebt dabei ein enig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, urchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der ocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzchem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zulekbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lakmuspapier, ein heil davon erstarrt wieder. Mit Wasser gekocht, schmilzt e darin nicht und löst sich in äusserst geringem Grade darin af. Das Wasser trübt sich beim Erkalten, ohne sich zu klären,

und reagirt kaum merklich auf Lakmuspapier. Von Al wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme leicht, worauf sich beim Erkalten einige krystallinische T absetzen. Während der auch sehr langsamen, freiwi Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer losen, durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In A ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener verdunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit Glasscheibe bedeckt und geschieht die Verdunstung sehr sam, so bleibt sie in Gestalt von kleinen Krystallen zurüc

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt lensäure aus kohlensauren Alkalien und wird aufgelöst. Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser löslich. Wird kohlensaures Alkali in hinreichender Men ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz a fällt, so dass in der alkalischen Flüssigkeit nichts zurück Der Niederschlag bildet eine weiche zähe Masse. Das moniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fällen. Ab abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr B salz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in A von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensäu durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschie kohlensauren Baryt und ein saures Salz in dem Alkohol gelöst, welches während der freiwilligen Verdunstung al weisse, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem k schem Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, wiewohl sie sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen i treff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der nicht mehr mit Alkalien verbindet und äusserst wenig a löst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Er nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen we erdigen Körper zurücklässt, ähnlich dem, welcher nach freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurück

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholan-
e durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt
darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse
de mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte.
Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abge-
sene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach
Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen
welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherpor-
, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auf-
, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt.
an dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin
fellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem
dunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bi-
und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte.

Das Wasser liess ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich
Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die ich
ansäure (acidum fellanicum) genannt habe.

Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in ver-
nem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit
orbaryum vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellin-
rem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches
ammenbackte und pflasterähnlich wurde. Aus der erhalte-
Lösung schoss nach starker Concentrirung fellansaurer Ba-
unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch
Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren
den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse, nicht
ammenhaftende Flocken, die in der Wärme zu einem farb-
Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb-
hscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der Nieder-
ag eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist
ch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt
einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse,
bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht
arrenden, sauren Oels und lässt einen leichten, durchschei-
den Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem
sser wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender
, um der Mühe werth zu sein, die Lösungen, woraus
durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Wasch-

wasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehreren Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden Niederschlag ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst und schiesst daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glasscheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellansäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln röthen alle das Lakmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlensaurem Alkali aufgelöst und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süsslich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Barytsalz ist schwer löslich in Wasser und schiesst, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schiesst es besonders regelmässig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallisationspuncte auf der Oberfläche, die sich bald weiter erstrecken und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Hieraus folgt also, dass die Galle im inspissirten aber nicht völlig ausgetrockneten Zustande eine beständig fortschreitende Metamorphose erleidet, durch welche das Bilin unaufhörlich vermindert wird. Dabei entstehen theils dieselben Producte, die wir vorhin kennen gelernt haben, theils andere. Da das Bilin bereits in der Gallenblase anfängt verändert zu werden, so ist es wahrscheinlich, dass diese Metamorphose gleichartig mit der ist, welche in der *bilis bubula spissata* vorgeht. In diesem Fall müssen Fellansäure und Cholansäure auch in der frischen Galle enthalten sein. Bis jetzt ist es mir jedoch nicht geglückt

mit einiger Zuverlässigkeit darzulegen, ob sie darin vorkommen oder nicht.

Aus dem nun Angeführten ist es klar, dass die Galle hauptsächlich in ihrem frischen Zustande eine Verbindung von Bilin, Bilifellinsäure, Cholinsäure, fetten Säuren und Gallengrün mit Alkali enthält. Durch diese werden Geschmack, Geruch und chemische Charaktere bedingt. Aber sie enthält auch andere Bestandtheile in kleinen Quantitäten, die ich in einer besonderen Beschreibung der einzelnen Bestandtheile der Galle anführen werde*).

1. Bilin. Es ist, wie wir sahen, der Hauptbestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrieben, wie es sowohl bei der Analyse der Galle mit Schwefelsäure in Alkohol, als auch bei der partiellen Metamorphose der Galle mit Schwefelsäure in Wasser erhalten wird. Bei der Analyse mit Bleiessig bekommt man es theils verunreinigt von dem mit Essigsäure verbundenen Natron der Galle, theils nach der Verdunstung partiell verändert durch den Einfluss der freien Essigsäure, welche nach Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt.

Ich habe erwähnt, dass Gmelin der erste war, der das Bilin ausser Verbindung mit Fellinsäure dargestellt hat. Er beschreibt es als körnig krystallisirt, mehr süsslich als bitter schmeckend, und nannte es darum *Gallenzucker*. So wie es mit essigsaurem Natron vermischt erhalten wird, sind die Krystalle des Salzes so genau mit Bilin in syrupartiger Form vermischt, dass man das eine leicht mit dem andern verwechseln kann. Verdünnt man jedoch diesen krystallinischen Syrup mit ein wenig Wasser und mischt kohlensaures Kali hinzu, bis das Bilinnatron aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, wäscht das Bilinnatron mit einer concentrirten alkalischen Lösung von anhängenden essigsauren Salzen, löst es dann in wasserfreiem Alkohol und fällt das Alkali mit ein wenig Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise, so bleibt das Bilin in der Lösung zurück und kann darauf von ein wenig überschüssiger Schwefelsäure und von neugebildeter Fellinsäure mit Bleioxyd gerei-

*) Aus dieser specielleren Beschreibung ist das Folgende entnommen. Die Red.

nigt werden, worauf alle Zeichen von Krystallisation in der verdun teten Masse verschwunden sind, und man reines Bilin mit dem bere von mir angeführten Geschmack hat. Gmelin fand, dass sein Ga lenzucker mit Säuren, Metallsalzen und Chlor keine Reactionen he vorbrachte. Diess ist auch mit reinem Bilin der Fall. Von d Reactionen, die er in Betreff einer längeren Einwirkung v Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure anfüh sieht man, dass er bald Bilifellinsäure, bald harzartige Säu frei von Bilin hervorbrachte.

Dass ein sich so leicht metamorphosirender Körper, w das Bilin, sich leicht durch Chlor verändern würde, durfte m erwarten. Aber man kann sehr lange Chlorgas einleiten, ob dass sich die geringsten Spuren von Veränderung zeigen. D Gas geht durch, die Flüssigkeit riecht nach Chlor und verli nicht einmal ihren Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält no ihren bittren Geschmack, sie schmeckt aber zugleich sau zum Beweis, dass doch Salzsäure gebildet worden ist und e Reaction stattgefunden hat, wiewohl die Producte davon in d Flüssigkeit löslich sind. Leitet man das Chlor lange durch e Lösung von Bilin bei einer Temperatur von ungefähr + 60°, fängt die Flüssigkeit an ihre Farbe zu verlieren und damit wi zugleich das unzerstörte Bilin durch die neugebildete Salzsä metamorphosirt, es werden Bilifellinsäure und am Ende Fell säure und Cholinsäure gebildet, die nun farblos sind, aber der Behandlung mit kaustischem Ammoniak in der Wärme e sehr tief rothgelbe Farbe annehmen. Aus der zur Troc verdunsteten Masse bekommt man Taurin, welches beim A lösen des harzartigen Rückstandes in Alkohol ungelöst bleibt.

2. 3. und *4. Fellinsäure*, *Cholinsäure* und *Dyslys*. Diese machen das aus, was man eigentlich Gallenharz nen könnte. Was Thénard *Resme de la bile* genannt hat, w nichts anderes als ein Gemisch von Bilifellinsäure und Chol säure mit fetten Säuren und mit dem grünen Farbstoff der Ox sengalle. Sein Picromel war Bilifellinsäure, Cholinsäure u fette Säuren, mit einander verbunden. Gmelin zeigte, d das Bilin aus Thénard's Gallenharz ausgezogen werden kön Gmelin fällte das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Ga mit Bleizucker, rührte den gewaschenen Niederschlag mit Wa ser an und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoff. Die Lösu

[illegible]sser enthielt Bilifellinsäure. Das Schwefelblei wurde mit [illegible]l ausgezogen, die Lösung mit der Wasserlösung ver-[illegible], bis auf ein geringeres Volumen verdunstet, wobei sich viel [illegible]e. Die Lösung enthielt Bilifellinsäure und das Gefällte [illegible]arzartig. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und [illegible]sung mit Aether vermischt. Dabei theilte sich die Flüs-[illegible] in zwei, von denen die obere eine Lösung von fetten [illegible] und Fellinsäure in Aether, und die untere, welche er [illegible]ne Lösung von Gallenharz in Alkohol hielt, Bilifellinsäure [illegible]n Maximum von Bilin war. Als diese mit Alkohol ver-[illegible] wurde, blieb eine Substanz zurück, die sich schwierig in [illegible]dem Alkohol löste und beim Erkalten wieder ausschied. [illegible] nannte er *Gliadin*, und hielt sie für eine dem vegetabili-[illegible] Kleber analoge Substanz. So viel aus der Beschreibung [illegible]men werden kann, könnte diese Substanz Dyslysin ge-[illegible] sein. — Als die Alkohollösung, welche die eben er-[illegible] Substanz geliefert hatte, abdestillirt wurde, blieb eine [illegible] mit einer abgesetzten harzartigen Substanz zurück. Die [illegible] enthielt Bilin und Bilifellinsäure und setzte Cholsäure [illegible] in Krystallen anschoss, welche er auf diese Weise ent-[illegible] Was die harzartige Substanz gewesen sei, ist nicht so [illegible]su vermuthen.

[illegible]as Gmelin eigentlich als Gallenharz beschrieben hat, [illegible]n Zersetzungsproduct von Bilin und bestand aus Fellin-[illegible], Cholinsäure und Dyslysin. Er fällte die Galle, nach Ab-[illegible]ung des Niederschlags, welcher mit Bleizucker erhalten [illegible] war, mit Bleiessig, so lange sie noch dadurch getrübt [illegible]. Dieser Niederschlag enthielt, wie wir gesehen haben, [illegible] bilifellinsaurem Bleioxyd, basische Salze von Bleioxyd [illegible]lzsäure und Phosphorsäure. Der Niederschlag wurde mit [illegible]äure und Wasser übergossen und durch Schwefelwasser-[illegible]rsetzt, wobei sich das Schwefelblei ohne eine bemerkens-[illegible] Portion von dem Organischen, was sich insgesammt [illegible], abschied. Diese filtrirte Lösung wurde durch Verdunsten [illegible]trirt, wobei der Salzsäuregehalt darin allmählig das Bilin [illegible]rphosirte, die Flüssigkeit wurde sehr sauer, es setzte [illegible]allenharz daraus ab, und aus der sauren Flüssigkeit wurde [illegible] mehr Gallenharz und am Ende Taurin erhalten. Diese [illegible]morphose wird vermieden durch das von mir angewandte

Verfahren, den Bleiniederschlag mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen und die Bilifellinsäure mit einer stärkeren Säure zu fällen. Gmelin war sehr nahe daran, die richtige Natur der Bilifellinsäure zu entdecken. Er fand nämlich, dass sie, in wenig Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt, etwas ganz anderes wiedergab, und bemerkte, dass das Gallenharz, welches er für identisch mit der Bilifellinsäure hielt, nach der Behandlung mit Aether seine Natur gänzlich verändert hatte; aber er dehnte seine Untersuchung darüber nicht weiter aus.

5. *Cholsäure* (*acidum cholicum*) wurde von Gmelin auf die eben angeführte Weise erhalten. Demarçay hat gelehrt sie in jeder beliebigen Menge zu bereiten, durch Metamorphose des Bilins beim Kochen mit kaustischem Alkali. Demarçay bereitet sie aus dem Alkoholextract der Galle, löst dieses in Wasser und kocht die Lösung mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali, wobei sie mit Wasser verdünnt wird, so oft die Flüssigkeit zu concentrirt wird um eine pflasterähnliche Masse abzusetzen anfängt. Da es jedoch in diesem Fall nur das Bilin ist, welches die Bildung der Cholsäure veranlasst, so kann man sie auf diese Weise niemals rein bekommen, sondern mit fetten Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure u. s. w. vermischt. Im Anfange, wo noch viel unveränderte Bilin übrig ist, kann man, wenn dann die Operation unterbrochen wird und man das sich abscheidende Bilinkali in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, ziemlich reine Cholsäure bekommen, weil das noch unzersetzte Bilin die harzartigen und fetten Säuren in Auflösung zurückhält; hat man aber einmal das Bilin größtentheils zerstört, so fallen jene mit der Cholsäure nieder, wodurch die Reinigung der Säure schwierig und selbst unsicher wird. Am besten fällt man deswegen die Galle zuerst mit Bleiessig, welcher auf ein Mal alle fremden Stoffe organischen Ursprungs abscheidet, nicht aber das Bilin, filtrirt, fällt das Bleioxyd mit kohlensaurem Kali, scheidet das kohlensaure Bleioxyd ab, setzt darauf kaustisches Kali oder Natron im Ueberschuss zu und kocht so lange, als die sich entwickelnden Wasserdämpfe noch Ammoniak enthalten. Darauf concentrirt man die Flüssigkeit, so, dass sich das cholsaure Kali aus der Flüssigkeit abscheidet, die nach dem Erkalten abgegossen wird. Das cholsaure Kali wird nun in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure

Salzsäure gefällt. Die Cholsäure fällt dann in durchscheinenden, weissen Flocken nieder, die bald krystallinisch werden. wird auf ein Filter genommen, auf dem sie sich leicht waschen lässt. Nach dem Trocknen bildet sie eine zusammenhängende, glänzende Masse, die aus äusserst feinen Krystallen zusammengewebt ist und leicht von dem Papier abläßt.

Gmelin giebt von der Cholsäure folgende Beschreibung: Krystallisirt in feinen Nadeln, die sich, zwischen Löschpapier gepresst, zu einem schwach seidenglänzenden Blatte zusammendrücken lassen. Sie schmeckt zugleich süss und scharf. Erhitzen schmilzt sie zuerst zu einem braunen, ölartigen Liquidum, bläht sich dann auf, riecht anfangs wie gebranntes Fett und nachher etwas aromatisch, verbrennt mit leuchtender, rauchender Flamme und lässt ein wenig Kohle zurück, die mit Hinterlassung einer Spur von Asche leicht verbrennt. Bei der trockenen Destillation giebt diese Säure viel von einem braunen, dickflüssigen, brenzlichen Oele und eine blassgelbe ammoniakalische Flüssigkeit. Hiernach enthält sie also Stickstoff in ihrer Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, etwas mehr in kochend heissem. Diese Auflösung ist farblos und röthet stark Lakmuspapier. In Alkohol dagegen ist sie leicht löslich. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und durch wieder durch Wasser gefällt. In der Wärme wird diese Auflösung gelbbraun und setzt einen bräunlichen Niederschlag ab. Wasser schlägt dieselbe nachher noch ferner in hellgelben Flocken nieder. Von rauchender Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst, aber dabei zersetzt, indem sich das Gemisch erhitzt und Stickstoffoxydgas entwickelt. Beim Erkalten setzt sich darauf nichts ab, aber Wasser schlägt weisse Flocken nieder. Auch Ammoniak bewirkt einen Niederschlag, welchen dasselbe bei mehrerem Zusatze wieder auflöst.

Die nach Demarçay's Methode dargestellte Cholsäure wurde von Dumas analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht 4663,4 ist nicht durch Versuche über die Sättigungscapacität controlirt worden und also in hohem Grade unsicher. Zwischen dem Resultat von Dumas's Analyse und der Angabe von Gmelin, dass die Cholsäure bei der trocknen Destillation Ammoniak entwickele, ist ein offenbarer Widerspruch. Entweder hat also Dumas den Stickstoffgehalt übersehen, oder es ist Dumas's und Gmelin's Cholsäure nicht einerlei Körper, was ich zu vergleichen noch nicht Gelegenheit hatte.

Die von der Cholsäure gebildeten Salze sind im Allgemeinen auflöslich und zeichnen sich durch einen zuckersüssen Geschmack aus. Aus der Auflösung derselben in Wasser wird die Säure durch stärkere Säuren in grossen, weissen, käseartigen Flocken gefällt. Sie treibt auch in der Kälte aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen aus. Cholsaures Natron ist eine farblose krystallinische Salzmasse, unveränderlich in der Luft, und in Wasser leicht löslich. Cholsaures Ammoniak wird beim Abdampfen sauer und hinterlässt dann eine farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, die sehr süss schmeckt und sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung der Cholsäure in Wasser wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorid oder neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, aber von dem basischen essigsauren Bleisalze etwas getrübt.

6. *Biliverdin*, Gallengrün, wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbaryum in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filter genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber

grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurück-
Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung
lassen, lässt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarz-
en, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet,
es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen
zug.

Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlensaurem Al-
mit ganz gleicher Farbe auf. Es enthält Biliverdin, ver-
n mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer
mt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grün-
, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim
n zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische
ncte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser
. In Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und koh-
ren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst
daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In
nsaurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen ge-
n, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich
Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit anderen
verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle
t es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber
ringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die
g wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer con-
irten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von
er wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe.
Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es ver-
t sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt
günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder
wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert
Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner
r, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe
elöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt
Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien so wie
re Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu,
ird es allmählig zerstört und die Lösung gelb. Die in
hol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem
stoff verbunden enthält, lässt diese dabei farblos und
g zurück.

Diese Eigenschaften des Biliverdins stimmen in allen denen des Chlorophylls überein, so dass ich entschieden dasselbe als damit identisch zu betrachten, und ich habe es verschiedenen Gallen in allen drei Modificationen des Chlorophylls erhalten. Das jetzt Angeführte gilt natürlicher Weise für das Biliverdin aus Ochsengalle, vielleicht auch für das der Galle anderer grasfressender Thiere Aber in der fleischfressender Thiere besitzt es ganz andere Eigenschaften oder es ist darin mit noch einem anderen Farbstoff verbunden von dem man es bis jetzt noch nicht geschieden hat. Da ich noch nicht Gelegenheit hatte, darüber selbst einige Versuche anzustellen, so muss ich nach Angaben Anderer berichten.

Bisweilen kommt in der Galle eine gelbe Substanz als Schlämmt vor, die dann leicht Ursache zu Verhärtungen und eine eigenthümliche Classe von Gallensteinen ausmacht. Thénard machte zuerst aufmerksam darauf. Er fand sie in der Menschengalle in Gestalt eines gelben Pulvers aufgeschlämmt, welches er *matière jaune de la bile* nannte, und von der er zeigte, dass es dieselbe Substanz sei, welche man in den Gallensteinen von Ochsen finde und auch bei einem im Jardin des Plantes zu Paris verstorbenen Elephanten gefunden hatte, bei dem sie eine in dem Lebergallengang angesammelte Masse von $1\frac{1}{2}$ Pfund Gewicht ausmachte.

Zur Darlegung der Beschaffenheit dieser Substanz wählte ich Gmelin's Untersuchung eines Ochsen-Gallensteins aus, wovon sie den Hauptbestandtheil ausmachte. Er liess sich leicht zu einem hell rothbraunen Pulver reiben. Kochender Alkohol zog daraus nur wenig Fett aus und färbte sich nicht. Kaustisches Ammoniak löste eine geringe Menge davon, aber das beste Lösungsmittel dafür war aber Kalihydrat. Die durch Digestion erhaltene Auflösung war hellgelb und wurde durch Sauerstoff-Absorption aus der Luft grünlichbraun. Mit Salpetersäure stark übersättigt, zeigte diese Auflösung eine Reihe, die für den Farbstoff der Galle charakteristisch ist; setzt man nicht zu viel Säure auf einmal hinzu, indem man wohl umrührt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, darauf blau, violett und zuletzt roth, und diese Farbenveränderung geht in einer halb weniger Secunden vor sich. Nach einer Weile verschwindet auch die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird gelb und die Ei-

des Farbstoffes haben sich nun gänzlich verändert. Es r einer sehr geringen Menge Farbstoff, um diese Reac- ich merkbar zu machen, und sie findet nicht allein mit dern auch mit Blutwasser, Chylus, Serum, Urin und Flüssigkeiten statt, wenn sie bei der Gelbsucht eine be angenommen haben, und ist daher das sicherste gsmittel für die Gegenwart von Galle oder ihres Die Auflösung des Farbstoffs in Kali wird von erstoffsäure in dicken dunkelgrünen Flocken gefällt, her zeigt die Flüssigkeit nur einen schwachen Stich . Der niedergeschlagene Farbstoff löst sich nach dem en und Trocknen in Salpetersäure mit rother Farbe, oder Violett dazwischen, auf, und die rothe Farbe in die gelbe über. Der durch Salzsäure bewirkte ne Niederschlag löst sich sehr leicht und mit gras- arbe sowohl in Ammoniak als Kali auf. Die Ursache er Galle oft vorgehenden Farbenveränderungen von raun und Grün, scheinen auf der Oxydation des Farb- beruhen, wobei er von Gelb in Grün übergeht und n Alkali leichter löslich wird. Galle, mit einer Säure und in Berührung mit der Luft gelassen, wird nach gen völlig grün. Gmelin vermischte Hundegalle, die ist, mit Salzsäure in einer an einem Ende zugeschmol- d über Quecksilber umgestürzten Glasröhre. Auf diese r dem Luftzutritte geschützt, blieb die Farbe des Ge- unverändert; so wie aber Sauerstoffgas hinzugelassen rbte es sich grün, zuerst an der Berührungsfläche mit und nachher durch und durch, indem die Galle dabei Volumen Sauerstoffgas absorbirte. Hieraus folgt also, weder hier der gelbe von Gmelin untersuchte Stoff enthalten hatte, oder auch, dass dieses ein Product morphose des gelben Stoffs ist. Denn mit dem Bili- Ochsengalle kann weder diese Reaction noch die tersäure hervorgerufen werden. Chlor bringt dasselbe el wie Salpetersäure hervor, jedoch weniger lebhaft; ist kaum merklich, sondern die Farbe geht gleich von Roth über, und ein Ueberschuss von Chlor zerstört e der Galle gänzlich und bleicht dieselbe unter Bildung sen Trübung.

Nicht allein die Galle von fleischfressenden Säug
sondern auch von Vögeln, Fischen und Amphibien,
Salpetersäure die erwähnte Farbenveränderung hervor
achtet die ursprüngliche Farbennüance der Galle nic
bei verschiedenen Thierarten, sondern auch bei Individu
selben Species ungleich ist. Die Hundegalle z. B. ist g
kaum mit einem Stich in's Grüne, die Ochsengalle g
Bräunliche und die Galle der Vögel mehrentheils smac

Wenn man in Galle, nachdem man damit durch z
Salpetersäure eine gewisse Farbennüance erhalten hat,
gesetzten Ueberschuss von Salpetersäure mit Alkali üb
so verschwindet die Farbe und wird von grüner Gall
gelb, und von blauer oder violetter blass gelbgrün. Ei
zugesetzte Säure stellt dann die verschwundene Farb
wieder her. Hundegalle, mit Salpetersäure in einem
linder blau gemacht, mit Alkali übersättigt und dann, ob
rühren, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zeigt d
benspiel des Regenbogens; zunächst über der farblosen
felsäure liegt eine rosenrothe Schicht, darüber eine bla
eine grüne und zuletzt eine grünlichgelbe.

7. *Bilifulvin* habe ich eine noch problematische,
bubula spissata erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Subst
nannt, die ich noch nicht gehörig zu studiren Gelegenh
Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum
fällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen ne
derschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber sei
verändert und grün wird, worauf er braun und am End
gelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filter genom
gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser,
sich in diesem ein grosser Theil, und auf dem Filter bl
liverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung
giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wi
gelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt; aber
nicht so ausgefällt werden, dass sie ganz ihre Far
liert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist,
er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine
und schwer ist und zu unterst liegt. Oben darauf l
nur gelblicher und leichterer Niederschlag, der jedoch

heit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, chen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt wer- so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein raunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol auf- t und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, chiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um he sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes act bildet. Diese Krystalle sind es, die ich Bilifulvin ge- habe.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, lt neben dem Biliverdin noch einen anderen Bestandtheil Galle. Wird dieser Niederschlag mit kohlensaurem Natron ht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim ten gelatinirt. Kochend heiss kann sie von kohlensaurem xyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filter cht, lässt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen und allert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün ge- Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas elber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der entrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. dem Trocknen hat man eine blassgrüne, durchscheinende auf dem Papier, die sich leicht ablösen lässt und blass rün ist von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich chendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure cht, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in en Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind, mit Stich in's Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene cha- istische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts ande- s Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das rgarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der , mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig ndem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

8 und 9. *Fettansäure* und *Cholansäure* sind bereits be- ben. Ob sie sich auch in frischer Galle finden, ist noch ematisch.

XV.

Vergleichende Untersuchung über umgeschmolzenen Gussstahl und Silberstahl.

Von

Dr. L. ELSNER.

Es hat der mit $^1/_{500}$ Silber legirte Stahl von Stodart und Faraday eine gewisse Berühmtheit erlangt. Seine ausgezeichnet guten Eigenschaften soll er dem geringen Antheil des mit ihm legirten Silbers verdanken. Es hat weder an Chemikern noch an Technikern gefehlt, die der Meinung waren, der genannte geringe Silberzusatz sei eben gerade nicht wesentlich zur Erzeugung eines recht guten Stahls. Unter diesen mögen die Worte des Hrn. Geheimen Ober-Berg-Raths Dr. Karsten hier ihren Platz finden. In seinem *Handbuche der Eisenhüttenkunde, 2te Aufl., 1828, Th. 4, S. 523* ff. sagt er über den mit anderen Metallen legirten Stahl, wie folgt: „Es dürfte sich indess in der Folge noch mehr ergeben, dass solche Legirungen nur in höchst seltenen Fällen die Eigenschaften eines an sich guten Stahls verbessern, einem schlechten Stahl aber niemals bessere Eigenschaften mittheilen können. In einzelnen wenigen Fällen mögen sie dazu dienen, einem harten, d. h. viel Kohle enthaltenden Stahl auf eine mechanische Weise eine etwas grössere Festigkeit zu geben. Ein viel besseres Mittel zu diesem Zweck wird das Ausglühen des Stahls in starker und anhaltender Glühhitze vor der weitern Bearbeitung sein.“

Ferner ist eben so bekannt, dass schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in England ein vortrefflicher Stahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz erhalten wurde*). Nachstehende vergleichende Untersuchungen, mit umgeschmolzenem Gussstahl und Silberstahl angestellt, haben demnach den Zweck nachzuweisen, ob man in der That berechtigt sei, einen so auffallend grossen Unterschied rücksichtlich der Güte beider Stahlsorten anzunehmen. Zur Vergleichung beider Stahlsorten wurden 8½ Loth in kleine Stücke zerschlagener Quadrat-Gussstahl, wie er, in kleine Stücke ausgereckt, im Handel vorkommt,

---

*) Handbuch der angewandten Chemie, von J. Dumas, übersetzt von F. Engelhardt, B. III. Art. *Stahl.*

$^{1}/_{500}$ reinem, zu Blech ausgewalztem und in Stückchen zerschnittenem Silber im bedeckten Charmottetiegel zwei Stunden lang im Gebläseofen mittelst Cokks erhitzt und dann im Tiegel bis zum Erkalten gelassen.

Die Masse war zu einem vollständigen Klumpen geflossen und zeigte auf ihrer Oberfläche das gestrickte Ansehen des Stahlkobalts. Ganz auf dieselbe Weise wurden 8¼ Loth desselben Gussstahls für sich allein ohne Silberzusatz umgeschmolzen und auch hierbei zeigte der völlig geflossene Klumpen auf seiner Oberfläche die Tendenz zu krystallisiren sehr deutlich.

Beide Sorten wurden nun ganz unter denselben Bedingungen, nachdem sie vor der Schmiedeesse zu dünnen Stäbchen ausgestreckt worden waren, gehärtet. Bevor ich die vergleichende Uebersicht der Eigenschaften beider Stahlsorten angebe, bemerke ich noch, dass, um den Stahl auf seinen geringen Gehalt an Silber zu prüfen, ich etwa 3 Grammen des Stahls in reiner Salpetersäure auflöste, welches schon bei der gewöhnlichen Temperatur sehr bald stattfand. Die Auflösung mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt und die stark ammoniakalische Flüssigkeit von dem niedergefallenen Eisenoxyde abfiltrirt, mit Salzsäure versetzt, eine weisse molkige Trübung, die durch Schütteln wieder auflöste und nach genauer Sättigung des Aetzammoniaks bleibend erschien.

Bei einer sorgfältigen und öfter wiederholten Vergleichung des Aggregatzustandes der 3 Stahlsorten unter einander, nämlich des gewöhnlichen Quadrat-Gussstahls, des umgeschmolzenen Gussstahls und des Silberstahls, ergab sich Folgendes.

Ungehärteter Gussstahl zeigte eine graue in's Weisse gehende Farbe, sein Gefüge war feinkörnig, allein bei recht genauer Vergleichung mit dem umgeschmolzenen Gussstahl und dem Silberstahl zeigte sich der Aggregatzustand weniger feinkörnig als bei den letztgenannten; auch die Farbe der letztern mehr weiss in's Graue übergehend. Beide zeigten ausserdem einen sehr milden Glanz auf ihren frischen Bruchflächen. Ganz so verhielt es sich auch mit dem Aggregatzustande der gehärteten Stahlsorten; bei dem umgeschmolzenen Gussstahl und dem Silberstahl war, auch durch die Loupe betrachtet, beinahe nur eine ganz gleichförmige Bruchfläche zu bemerken; der Bruch war ein völlig dichter; beim gehärteten, nicht

umgeschmolzenen Stahl war dagegen doch, wenn auch verschwindend, noch ein sehr feinkörniger Aggregatzu zu bemerken. Beide Stahlsorten, der umgeschmolzene so als der Silberstahl, zeigten auch, sowohl die ungehärteten die gehärteten Proben, unter einander verglichen, ganz gl Härte. — Die ungehärteten Proben beider Sorten ritzten nä Flussspath, die gehärteten Proben ritzten tief in Glas, ja ritzten noch Feldspath. Das vergleichende Resultat der Gewichts-Bestimmung der drei Stahlsorten unter einander 11° C. war nachstehendes:

1.	Ungehärteter Gussstahl	7,9288
	Gehärteter Gussstahl	7,6578.
2.	Ungehärteter umgeschmolzener Gussstahl	8,0923
	Gehärteter - -	7,7647.
3.	Silberstahl, ungehärtet	8,0237
	- gehärtet	7,9024.

Es ergiebt sich hiernach, dass die Dichtigkeit des u schmolzenen Gussstahls sowohl als die des Silberstahls grösser ist, als die des Gussstahls, der zur Darstellung verwandt worden war; eben so, dass die Dichtigkeit der ge teten Stahlsorten eine etwas geringere ist als die der ung teten, eine Thatsache, die schon von Lewis, Faraday Anderen nachgewiesen ist, aber doch wohl verdient bei d Versuchen hervorgehoben zu werden. Mein Freund, Hr Böttger, der eine grosse Reihe von Kohlenstoff-Analyse verschiedenen Stahl- und Eisensorten anzustellen Gelegenheit bestimmte nach der von Berzelius in neuerer Zeit ang benen Methode (s. Poggendorf's *Annalen Bd. XLVI, S.* durch Kupferchlorid den Kohlenstoffgehalt der beiden Stah ten, nämlich des gehärteten umgeschmolzenen Gussstahls des gehärteten Silberstahls, und fand folgendes Resultat. umgeschmolzene Gussstahl gab einen Kohlenstoffgehalt 1,5776 %, der Silberstahl von 1,6592 %, der Gussstahl, w zur Darstellung beider Sorten Stahls gedient hatte, gab Kohlenstoffgehalt von 1,75801 %. — Aus den angeführten T sachen ergiebt sich demnach, dass umgeschmolzener Gus und Silberstahl, beide aus einem und demselben Gussstahl reitet, in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl a ihrer chemischen Zusammensetzung so gut wie völlig g

ch verhalten und übereinstimmen, wodurch sowohl die Anzeigen des Hrn. Geheimen Ober-Bergraths Dr. Karsten über seine Stahlsorten, wie ich solche oben angeführt habe, als auch ten die längst bekannte Erfahrung, dass der Gussstahl durch blosses gleichzeitiges Umschmelzen ohne allen Metallzusatz bedeutend an Güte gewinne, als begründet erscheint. Diesem meinen erhaltenen Resultat hat Hr. Schauer, Lehrer in der Werkstatt des Königl. Gewerbinstituts, der durch längern Aufenthalt in England Gelegenheit hatte, sich über die Verfertigung der verschiedenen Stahlsorten in Kenntniss zu setzen, die Güte, nachstehende Bemerkungen beizufügen.

Nachschrift des Hrn. Schauer.

Ueber die Anwendung des Silberstahls in der Technik lässt sich im Allgemeinen wenig sagen, da derselbe seither als Rarität gehalten wurde. Er fand in dieser Beschränktheit, da er käuflich fast gar nicht zu haben war, noch am meisten bei den Graveurs und Kupferstechern Anwendung, besonders bei letztern dann, wenn sie in Stahlplatten arbeiteten, und bei solcher Gelegenheit lässt sich auch fast einzig bestimmen, ob das Material, welches zur Verarbeitung (in diesem Falle zu Grabsticheln) verwendet wurde, schlecht oder gut war. In vielen Fällen soll der Silberstahl wesentlich besser als gewöhnlicher englischer Gussstahl sich gehalten haben, wenn es gleich Thatsache ist, dass man zuweilen auch Stahlwerkzeuge hatte, die den aus Silberstahl gefertigten und unter gleichen Umständen angewendeten gar nicht nachstanden.

Meine vieljährige technische Erfahrung und mein diesem Gegenstand geschenktes Interesse bestimmen mich jedoch, die Legirung von Silber, Nickel etc. mit Stahl, zur Erzeugung eines *bessern* Stahls, als gar nicht unbedingt nothwendig zu betrachten; dagegen nehme ich an, dass durch die zur Legirung nothwendig stattfindende Umschmelzung der Stahlmasse eine dichtere Masse entsteht, welche einen andern Aggregatzustand besitzt, und dass in diesem der wirkliche Grund der bessern Eigenschaften der umgeschmolzenen Masse oder des erzeugten Silberstahls liegt. Auf rein mechanischem Wege lässt sich diese Erscheinung der Masse auch noch durch die Vergleichung erweisen, welche sich so vielfach durch die Gegenstände darbietet,

die aus Stahl von gleicher Qualität oder aus einem Stück, in verschiedenen Stärkedimensionen gearbeitet, angefertigt den. Jeder aufmerksame Stahlarbeiter weiss, dass z. B. G stahl von 1 □ Zoll im Querschnitt, gehärtet, nicht die El cität bei der grössten Härte besitzt, auch nicht ein so fe Korn im Bruche zeigt, als solcher, welcher von demse Stück vorsichtig so dünn ausgestreckt wird, dass er etw □ Zoll im Querschnitt misst, eine Erscheinung, welche Stahlsorten ohne Ausnahme darbieten. Gleichwohl lässt für diese auffallende Erscheinung nur annehmen, dass in der damit nothwendig gleichzeitig stattfindenden Verände des Aggregatzustandes seinen Grund findet.

Wenn diese meine Ansicht nicht schon überdiess d vorangegangene wissenschaftliche Untersuchungen geach Männer unterstützt würde, so möchte nur noch hier die mi liche Mittheilung des Hrn. Stubs in Warrington, welchers sehr guten, sogar ausgezeichneten Stahl auf seinen Stahlwe in Rotherham fertigt, anzuführen sein, der sich dahin aussp dass er die Verbindung des Silbers und Stahls zur Erzeug eines bessern als des guten Gussstahles nicht für eine Be gung halte, und dass man bei der Convertirung des Eisens d Behandlung mit Charcoals, gemischt mit einem Antheil th scher Kohle (welche letztere bei der gewöhnlichen Berei des Stahls nicht mit in Anwendung kommt), ein Fabricat halte, das in Hinsicht der Feinheit und Härte nichts zu w schen übrig lasse, das aber bei der Anfertigung eine ver tige Behandlung erfordere, nicht in grossen Massen darzust sei, zu dem gewöhnlichen Gebrauch zu kostspielig werde nur einem vorsichtigen Arbeiter zur Verarbeitung überg werden könne.

Schliesslich bemerke ich, dass es eben so interessan wünschenswerth sein würde, Gussstahl auf dem bekan Wege durch Behandlung mit Charcoals, aber in Verbin mit thierischer Kohle, wenn gleich nur in kleinen Quantit zu bereiten und die Resultate dem betreffenden Publicum übergeben.

XVI.

ber das Verfahren zu Unterscheidung s Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten.

Von

Dr. L. ELSNER.

Ich habe im vorigen Jahre eine Methode bekannt gemacht, ch welcher es sehr leicht ist, geringe Mengen von Metallrbindungen in Milch, Milch-Caffee und Chocolade sicher nachweisen. Eine eben so sicher zum Ziele führende Methode nachstehende, wenn nämlich Metallverbindungen in sehr dunl gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten aufzusuchen id.

Zu diesem Zweck machte ich mir eine sehr concentrirte, llig undurchsichtige dunkelbraune Lösung von Süssholzextract Wasser, setzte zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Maass ilch hinzu, säuerte mit etwas Essigsäure an und erwärmte, ndurch zwar die über dem käsigen Niederschlage stehende üssigkeit völlig klar und durchsichtig wurde, allein sich noch nun gefärbt zeigte. Ein wiederholter Zusatz von Milch und ure zu der vom Käse abfiltrirten Flüssigkeit brachte keine eitere Entfärbung hervor; eben so verhielt es sich, als ausglühte Kohle mit der zwar klaren, aber doch noch braun färbten Flüssigkeit mehrere Stunden lang bei Digestionswärme Berührung gelassen wurde.

Beide Mittel, die Flüssigkeit zu entfärben, gaben demnach in günstiges Resultat; dagegen führte nachstehende Methode icht und sicher zu dem gewünschten Ziel. Es ist bekannt, ass Hr. Prof. H. Wackenroder schon vor mehreren Jahren Brandes's *Archiv Bd. 39, S. 17—35* und dann im *pharaceutischen Centralblatt 1831, S. 801* eine Methode verffentlichte, vermittelst welcher sämmtliche Metalle, mit einziger Ausnahme des Silbers, sie mögen an Sauerstoff, Chlor oder Schwefel gebunden sein, in thierischen Substanzen ausgemittelt werden können. Es ist dieses nämlich die gleichzeitige Anwendung des Chlorkalks mit Salzsäure. Diese Methode ist es,

die ich zur Entfärbung der trübsten Extractauflösungen ang wandt habe und welche ein Resultat liefert, das nichts me zu wünschen übrig lässt. Man hat nur nöthig, die Extrac lösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und rein Salzsäure zu versetzen und, mit einer Glasplatte bedeckt, in e Sandbad zu stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigk völlig entfärbt und geht wasserklar durch das Filter. D Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen i verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schw felwasserstoffgas nach den bekannten Gesetzen auf einen mö lichen Metallgehalt. War Silbersalz in der Extractlösung g wesen, so findet sich solches als Hornsilber auf dem Filter u kann auf die bekannte Weise leicht nachgewiesen werden. D gewöhnliche, vorher aber auf seinen Metallgehalt geprüfte Chlo kalk ist vollkommen zu dem Versuch brauchbar. Ich habe mi durch mehrere Versuche von der Vorzüglichkeit dieser Me thode überzeugt und es ist leicht, kleine Mengen von Metall verbindungen auf diese Weise in den dunkelsten Extractlösunge darzuthun. Will man nicht Salzsäure nehmen, so gelingt d Versuch auch, wenn man concentrirten Essig statt jener an wendet. — Bei diesen Versuchen nahm ich zugleich die Pr fung der im vorigen Jahre von Marsh angegebenen Method der Unterscheidung des Arsen vom Antimon *) mit auf un fand seine Angabe völlig bestätigt. Ich entwickelte nämlic aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoffgas, brannte das Ga an, prüfte es nach der bekannten Weise durch eine gerade übe die Spitze des Flammenkegels gehaltene reine Porcellanplatt auf Arsen, fand es aber völlig frei davon. Nun wurden seh kleine Mengen von arseniger Säure und in einem andern Ver suche reines, zu diesem Behufe besonders dargestelltes Schwe felarsen (welches ich vorher in Aetzkali löste und dann in d Entwickelungsflasche schüttete), mit demselben reinen Zink, de reinen Schwefelsäure und Wasser auf die bekannte Weise i Berührung gebracht. Sogleich zeigte sich in beiden Fällen seh deutlich und unverkennbar der knoblauchartige Geruch des Ar sens, und das angezündete Gas brannte mit weisser Farbe. Al man gerade über die Spitze des Flammenkegels eine reine weiss

*) Diess Journal Bd. XVIII. S. 445.

anplatte gehalten wurde, so zeigte sich sehr bald in bei-
ersuchen, besonders unter der Loupe, deutlich der metall-
nde, regenbogenfarbig angelaufene Arsenspiegel, welcher
icht durch die Löthrohrflamme verflüchtigen liess. Um
e oben citirte Angabe von Marsh zu prüfen, entwickelte
dem einen Falle auf die bekannte Weise aus etwas
veinsteinlösung Antimonwasserstoffgas und bei einem an-
'ersuche Arsenwasserstoffgas; über die Spitze des Flam-
gels des entzündeten Arsenwasserstoffgases wurde eine
anplatte gehalten, die mit einigen Tropfen destillirten
rs befeuchtet worden war, so dass die Spitze der Flamme
unter den benetzten Stellen der Platte sich befand. Nach
kurzer Zeit wurde die Platte aus der Flamme entfernt
nachdem einige Tropfen destillirtes Wasser auf die
gebracht worden waren, mittelst salpetersaurer Silberlö-
und Aetzammoniak die sehr deutlich hervortretende Bil-
des gelben arsenigsauren Silberoxyds beobachtet. Die
Farbe des Porcellans ist vorzugsweise hierbei geeignet,
este gelbe Trübung sogleich kenntlich zu machen. Die
dung der beiden Reagentien geschieht auf die Weise
hersten, dass man durch ein Glasstäbchen einen Tropfen
lberlösung auf die Platte bringt und eben so mit der
imoniak-Flüssigkeit verfährt. Bei grösseren Mengen von
befeuchtet man ein gewöhnliches Reagensglas, dessen
ausgestossen ist, inwendig mit destillirtem Wasser und
so eingerichtet vertical über die brennende Gasflamme.
r so erhaltenen wässrigen Lösung von arseniger Säure
sich nun alle Reagenz-Versuche leicht anstellen. Als
itimonwasserstoffgas ganz denselben eben angegebenen
gen unter den nämlichen Umständen unterworfen wurde,
sich mittelst der angegebenen Reagentien durchaus keine
lerung. Es bestätigt sich demnach völlig die von Marsh
bene Methode zur Unterscheidung des Arsen vom Anti-
Man hat daher bei Untersuchungsfällen zuerst das ge-
che Verfahren der Prüfung auf Arsen anzuwenden und
iem zweiten Versuch die so eben angegebene Unter-
ungsprobe, um sicher zu sein, ob man es mit Arsen oder
on zu thun habe.

XVII.

Nachschrift zu der im 8ten Hefte (Bd. XIX, 469) mitgetheilten Abhandlung: „Beiträge zur mineralog. Kenntniss des Teutoburger Waldes etc.“

Von

R. und W. BRANDES. *)

Die in der Ueberschrift erwähnte Abhandlung war bereits der Redaction dieser Zeitschrift übersandt, als wir das 1. u. 2te Heft dieses Jahrgangs vom *Journal für prakt. Chemie* erhielten, in welchen beiden Heften wir zu unserm grossen Vergnügen einer Arbeit von gleichem Zweck begegneten, nämlich der Abhandlung des Freiherrn v. Bibra über das fränkische Keupergebirge, in welcher Abhandlung auch eine Reihe der Gesteine dieser Gebirgsformation chemisch untersucht worden ist, was der Zweck unserer Arbeit ebenfalls war über das gleichnamige Gebirge unserer Gegend. Eine frühere Arbeit von uns über einen verwandten Gegenstand, den Thonkieselstein, und unsere Untersuchungen in dem in unserer Abhandlung aufgeführten Werke über Meinberg scheint Hr. v. Bibra nicht gekannt zu haben. Es würden ihm dadurch vielleicht einige interessante Parallelisirungen vorgekommen sein. Wir haben die Abhandlung des Hrn. v. Bibra mit Interesse gelesen und halten es für die Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Gebirgsgesteine für nicht überflüssig, unsere früheren Untersuchungen hiermit in Beziehung zu bringen.

Dass die bunten Mergel des Keupers im Gehalt an kohlensaurem Kalk sehr verschieden sind, ist bekannt. Die Versuche des Hrn. v. Bibra über mehrere dieser Mergelarten im fränkischen Keupergebirge geben dazu einen Beleg; unsere früheren Versuche über Mergel des Wesergebirges nicht minder. Es enthält in 100 Th. z. B. der Mergel vom Bierenberge bei Salzuffeln aus der Grube an der nördlichen Seite:

---

*) Die genannte Abhandlung war bereits abgedruckt, als wir diese Nachschrift erhielten, welche bestimmt war, der Abhandlung selbst unmittelbar zu folgen. D. Red.

Kohlensauren Kalk	33,75
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,75
Kieselerde	47,50
Eisenoxyd	6,00
Alaunerde	5,00
Wasser	6,00
	99,00.

Der Mergel vom höchsten Puncte in derselben Grube:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,8
Kieselerde	47,5
Eisenoxyd	4,0
Alaunerde	4,5
Wasser	5,0
	99,3.

Der Mergel am nordöstlichen Abhange des Bierenberges:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,5
Kieselerde	28,0
Alaunerde	23,0
Eisenoxyd	4,0
Wasser	6,0
	99,0.

Der dichte rothe Mergel von Falkenhagen enthält:

Kohlensauren Kalk	22,26
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,40
Kieselerde	43,25
Alaunerde	17,50
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	12,20
Wasser	4,00
	99,61.

Die Untersuchung der Keupermergel vom Bisterberge bei emgo, von zwei verschiedenen Stellen, ergab deren Zusamenseizung zu:

Kohlensaurem Kalk	18,4	19,7
Kieselerde	59,0	58,0
Thonerde und Eisenoxyd	15,6	16,4
Kohlensaurer Bittererde	Spuren	Spuren
Wasser	6,5	5,5
	99,5	99,6.

Dagegen besteht der Mergel vom Biberge, ebenfalls bei Lemgo, in 100 Th. aus:

Kohlensaurem Kalk	75,1
Kieselerde	15,2
Eisenoxyd und Thonerde	6,2
Kohlensaurer Bittererde	0,8
Wasser	2,5
	99,8.

In diesen Mergeln treten häufig ausgezeichnete nierenförmige Concretionen auf, die oft zu wulstigen und knolligen Massen übergehen, so am Obernberge bei Salzuffeln, in den Mergeln bei Blomberg und bei Celle und Schieder. In den vier letztern Arten ist meist eine grünlichgraue oder chocoladenfarbene Masse mit spathigem Kalkstein innig verbunden und mit Quarz durchsetzt. Die Substanz, welche das Bindemittel dieser Masse ausmacht, enthält in 100 Th.:

Kohlensauren Kalk	21,75
Kohlensaure Bittererde	0,40
Phosphorsauren Kalk	0,15
Alaunerde	14,75
Eisenoxyd	5,25
Kieselerde	52,21
Wasser	5,20
	99,71.

Die innere Substanz der Nieren besteht theils aus ausgeschiedenem Kalkspath und Quarzkrystallen, theils auch aus einer harten dichten Masse, die wesentlich ein Gemenge von Quarz und Kalkspath ist; die Analyse dieser Masse dürfte den Beweis dafür liefern. Eine solche Masse bestand nämlich in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	42,80
Schwefelsaurem Kalk	0,75
Phosphorsaurem Kalk	0,30
Kohlensaurer Bittererde	0,30
Alaunerde	3,45
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	0,50
Kieselerde	48,50
Wasser	3,00
	99,60.

In allen unsern Mergeln sind wohl Spuren von phosphorsurem Kalk anzunehmen, wir haben fast immer solche angetroffen.

Diejenige Gruppe der Keuperformation, welche in unserm Gebirge unter dem Namen der *Thonquarze* oder des *Thonkieselkalks* unterschieden wird und worüber wir auch in Poggendorf's *Annalen* unsere Bemerkungen mittheilten, scheint in dem fränkischen Keupern nicht entwickelt zu sein. Hr. v. Bibra gedenkt derselben nicht. Dagegen ist die Kohle, welche dort so häufig vorkommt, in unsern Mergeln nur in einzelnen Nestern und selten vorhanden.

Mit grossem Interesse haben wir die Beobachtungen des Hrn. v. Bibra über die Dolomite dieser Formation verfolgt, die er eben wie wir auch der chemischen Analyse unterworfen hat. Was die in unserer Keuperformation vorkommenden Dolomite dieser Art betrifft, so ist es schwer zu bestimmen, ob man sie zu den ältern Keuperlagern oder zu den jüngsten Muschelkalklagern zählen soll. Puncte, die ein unzweifelhaftes Resultat hierüber offenbaren könnten, haben wir nicht angetroffen. In dem fränkischen Keupergebirge treten nun entschieden Dolomite auf, die Hr. v. Bibra ausführlich beschreibt, so den Keuperdolomit von Schwebheim. Dieses Gestein ist mit so vielen Höhlungen versehen, dass es auch den Namen *poröser Dolomit* führt. Diese Eigenschaft kommt unsern Dolomitmergeln nicht zu; sie sind vielmehr hart und werden nur durch die in unserer Abhandlung hervorgehobene Ocherbildung porös, meist bildet dieser Dolomitmergel in der Regel dichte feste quaderähnliche Bänke.

Die Verbreitung der dolomitartigen Schichten ist im frän-

kischen Keupergebirge ziemli	18,4	19,7
gegen das Steigerwaldgebirge dm.	59,0	58
Hrn. v. Bibra wahrscheinlich, da	15,6	

nden sich hl
ürzburg; es
die Schichten sch
den oberen Muschelkalkmergeln sich nähern und allmählig
selbige übergehen. Wo die Lagerungsverhältnisse in der A
sichtbar waren, dass man das Liegende des Gesteins wahrne
men konnte, wurde stets Muschelkalk oder dessen oberer Me
gel als dasselbe befunden. Dieses Vorkommen scheint e
Analogie dieser unteren Dolomitschichten, namentlich von Schwe
h m, mit unsern Dolomitmergeln anzuzeigen, nur dass die
wie es scheint, eine bedeutend mächtigere Ablagerung bild
als die von Schwebheim. Auch die Vergleichung der chem
schen Beschaffenheit dieser Dolomite ist von vielfachem I
teresse. Auffallend ist in der chemischen Zusammensetzu
unserer dolomitischen Massen der Dolomitmergel, die gro
Menge kohlensaures Eisenoxydul, welche sie enthalten u
die in dem Gestein von Hollenhagen fast 17 % beträgt, in d
von Talle über 22 %, in dem von Ludenhausen 10, in d
von Langenholzhausen 17 %. Das kohlensaure Eisenoxydul vt
tritt hier offenbar die Stelle der kohlensauren Magnesia;
den Dolomiten der fränkischen Keuperformation scheint
kohlensaure Eisenoxydul nicht vorzukommen, sie enthalten n
Hrn. von Bibra Eisenoxyd; sollte etwas davon auch a
kohlensaures Eisenoxydul in dem Gestein enthalten sei
so ist es doch nur ein kleiner Theil, der in keinem Verhältniss steht zu der grossen Menge dieses Bestandtheils in den Dolomitmergeln unserer Formation, indess fand bei der Analyse des Kalks aus den oberen Lagern des Muschelkalks Hr. v. Bibra 11 % Eisenoxyd, und auch in einigen der Dolomite führt er 12 und 13 % Eisenoxyd auf. Es wäre möglich, dass dieses zum Theil kohlensaures Eisenoxydul wäre, und dann wäre der Unterschied jener Dolomite von den unsrigen in dieser Beziehung gehoben.

---

ohlensaurem Kalk
-vefelsaurem K
-saurem

XVIII.

Ueber die chemische Wärmeentwickelung.

Von

HESS.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Petersburg, den 25. April 1840.

Ich hatte, wie Sie sich erinnern werden, das Resultat ei-
er Versuche bekannt gemacht, aus denen folgt: *dass, wenn*
ei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die
ngen der zwischen jeder Verbindung entbundenen Wärme in
fachen Verhältnissen zu einander stehen; sie sind Multipla.
prüfte dieses Resultat, welches ich für den Ausdruck eines
z allgemeinen Gesetzes ansehe, durch eine andere Methode
l fand, was Sie aus Folgendem ersehen werden. Die For-
n der ersten Columne zeigen die Zusammensetzung der Säure
die der zweiten Columne die Menge des hinzugefügten
ssers; die dritte Columne zeigt, wie viel Theile Wasser
Theil $\dddot{S}$ als Einheit genommen) durch die Verbindung um
. erwärmt worden.

		Multipla.	
$\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	310,4	8
$\dot{H}\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	77,86	2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	38,9	1
$\dot{H}_3\dddot{S}$	$+ \dot{H}_3$	38,9	1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	$+ \dot{H}_4$	38,9	1
		504,96.	

Verfährt man also wie bei meinen früheren Versuchen
l mischt jedesmal die Säure von der durch die Formel an-
gebenen Zusammensetzung mit einem Ueberschuss von Was-
, um alle Wärme zu entwickeln, so erhält man die Zahlen
e folgt:

		Multipla. Unterschied.		
$\dddot{S}$	504,96	26 oder 13		
				8
$\dot{H}\dddot{S}$	194,56	10	5	
				2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	116,70	6	3	
				1
$\dot{H}_3\dddot{S}$	77,8	4	2	
				1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	38,9	2	1	

Diese Resultate, bei denen ich glaube, alles, was von l fluss sein könnte, berücksichtigt zu haben, lassen über das setz keinen Zweifel obwalten. Man kann nur fragen, ob d Zahlen absolute sind? Dafür glaube ich sie nicht ausgeber können. Die absolute Bestimmung muss ich später beson vornehmen; für den Augenblick schien es mir hinreichend, Wahrheit nahe genug zu kommen, um weitere Untersuchun in ihrem wahren Lichte beurtheilen zu können. Diese erga ein zweites Gesetz, welches folgendermaassen lautet:

Kommt eine chemische Verbindung zu Stande, so ist Menge der dabei frei gewordenen Wärme immer const die Verbindung mag unmittelbar vor sich gehen oder mit bar, auf Umwegen und in verschiedenen Zeiträumen.

Als Beleg will ich die Verbindungen der Schwefelsä mit einigen Basen anführen. Wenn man nämlich Schwefelsä von verschiedener Verdünnung mit einigen Basen sättigt, erhält man für jede dieser Säuren verschiedene Wärmeentw kelungen, je verdünnter die Säure, desto geringer die Wär entwickelung. Wenn man nun zu der so erhaltenen Zahl jenige Menge Wärme hinzu addirt, welche früher bei Verbindung der Säure mit Wasser entbunden worden ist, erhält man eine constante Zahl.

Säure.	Wärme, entbunden durch Ammoniak,	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	595,8		595,8
$\dot{H}_2\dddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}_3\dddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}_6\dddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	598,3.

Sie sehen, dass diese Zahlen jetzt schon eben so genau ıereinstimmen, als man es bei der Analyse wägbarer Stoffe ;wohnt ist, und es ist kein Zweifel, dass man bald eine grös-re Genauigkeit erreichen wird, wenn erst die störenden Ein-lsse alle besser ermittelt sein werden. Ich muss aber wenig-ens noch ein Beispiel anführen und will die Versuche mit ali nehmen, die mir mehr Mühe als andere gemacht haben.

Säure.	Wärme, entbunden durch Kali	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\,\ddot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}_2\ddot{S}$	527,1	77,7	604,0
$\dot{H}_3\ddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}_6\ddot{S}$	445,4	155,6	601,8.
		Mittel	601.

Ganz ähnliche Resultate sind auch erhalten worden für ıron und Kalk, so dass alle diese Basen mit Schwefelsäure ıelbe Menge Wärme entwickeln. Das Nähere über diese ırsuche werden Sie aus der Abhandlung selbst ersehen; sie bereits unter der Presse. – Ehe ich schliesse, sei es mir er-, auf einige Folgerungen aufmerksam zu machen, welche der Anwendung beider eben aufgestellten Gesetze fliessen.

Die ausgezeichneten Naturforscher, welche sich bis jetzt Maassbestimmung der entwickelten Wärme beschäftigt ha-, sind zu keinem Gesetze gelangt, ich glaube einzig und in, weil sie das lebhafteste Phänomen, nämlich die Ver-anung, zum Ausgangspuncte wählten. Sie konnten also nicht so mannigfaltige Proportionen kommen und hatten überdiess Versuchen zu thun, wo genaue Resultate so schwer zu ngen sind. Wenden wir aber das erste Gesetz der Mul-–Wärmeproportion auf die von Dulong erhaltenen Zahlen so finden Sie durch eine ganz einfache Berechnung, dass der Verbrennung des Kohlenstoffes die Wärmemenge, wel-: das erste Atom Sauerstoff entwickelt, sich zur Wärmemenge, lche das zweite Atom entwickelt, wie 3 : 2 verhält. Sie en also gleich ein, dass, wenn im Hohofenprocess 2 Atome ıerstoff aus der Luft sich mit 2 Atomen Kohlenstoff zu Koh-ıxydgas verbinden, 6 Wärme entwickelt wird. Würden sie :r statt dessen ein Atom Kohlensäure bilden, so wäre die

entwickelte Wärme nur 5. Ein ähnliches Verhalten aus Dulong's Versuchen auch für das Kupferoxydul und das Kupferoxyd. Man kann mit Recht die Frage aufwe wenn Eisenoxyd mit Kohlenstoff gemengt ist, warum bren nicht fort, wenn es erst an einer Stelle erhitzt wird? Ne wir nun an, das Multiplum-Verhältniss sei für das das nämliche als für den Kohlenstoff, so leuchtet es dass, wenn das Eisenoxyd aus $2\dot{F}e + O$ besteht, die ent kelte Wärme für die beiden ersten Atome $3 + 3 = 6$ ist für das dritte 2, also im Ganzen 8. Da aber die drei A in Allem nur 9 entwickeln könnten, ist also nur noch ganzen Wärme in der Verbindung disponibel enthalten, we wahrscheinlich nicht mehr hinreichend sein mag, um die peratur zu unterhalten, welche die Zersetzung erheischt. A ist es bekanntlich mit dem Schiesspulver oder mit einer schung aus Kohle und Salpeter. Warum brennt diese Dasselbe Gesetz giebt die Erklärung davon. Nehmen wi da uns Messungen darüber noch fehlen, dass die einz Atome Sauerstoff in der Salpetersäure Wärmemengen ent keln, wie sie oben bei der Schwefelsäure angegeben sind. entwickelt z. B. das erste Atom 16, das zweite 8, das 4, das vierte 2, das fünfte 1 Wärmestoff, so ist die g Menge der entwickelten Wärme 31, aber 5×16 sind Wir sehen also, dass nur $\frac{3}{8}$ der ganzen Wärme entwickelt $\frac{5}{8}$ aber noch in der Verbindung gebunden bleiben, und die g Wärmeentwickelung ist dann um so weniger mehr ein Rä wenn man noch den Wärmestoff hinzurechnet, der dem U gewicht der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sau entspricht. Sie sehen also, wie unzulänglich alle chemi Processe bis jetzt erklärt worden sind. Man hat von der W ganz abstrahirt, ich bin aber überzeugt, dass wir nicht eine richtige Einsicht in die Phänomene bekommen werden bis wir im Stande sind, die relativen Mengen der Wärme so in unserer chemischen Formel anzuführen, wie wir e die relative Anzahl von Atomen schon gethan haben. jedem Schritt stossen wir auf unerklärte Vorgänge. So g man im Allgemeinen, dass, wenn $\dddot{M}n$ durch $\dot{H}\dddot{S}$ zersetzt man $\dot{M}n\,\dddot{S}$ und O erhält. Das ist allerdings das Endres

ber gewiss nicht der Hergang, weil sonst von Anfang bis zu Ende des Processes eine gleiche Erwärmung hinreichen müsste. Dies ist aber nicht der Fall. Ich nahm also den Versuch im Kleinen auf der Spirituslampe vor und fand, dass man aus $\dot{\ddot{M}}n$ und $3\dot{H}\ddot{S}$ erhielt $\dddot{M}n\ddot{S}_3O$ und Wasser, d. h. erst entwickelt sich nur $\frac{1}{4}$ der ganzen Sauerstoffmenge, und ob zwar die Temperatur dieselbe bleibt, hört die Gasentwickelung gänzlich auf; steigern Sie die Temperatur aber bedeutend, so erhalten Sie aus $\dddot{M}n\ddot{S}_3 + \dot{H}$ noch O und $\dot{H}\ddot{S}$ und es bleibt $\dot{M}n\ddot{S}$. Der zweite Theil des Processes kann in gläsernen Retorten gar nicht zu Ende geführt werden, weil die Dilatation der trocknen Masse den Boden sprengt. Sie sehen wohl ein, dass man in diesem Falle vielleicht auch auf anderem Wege zu demselben Resultate gelangen könnte, aber mich brachte die Thermo-Chemie darauf, und Sie werden es natürlich finden, dass ich ihr die möglichste Ausdehnung zu geben strebe und dass sie sich in alle meine Betrachtungen einmischt, wie es mit allen Sachen der Fall ist, mit denen man sich ausschliesslich beschäftigt. Ich brauche kaum zu bemerken, dass die Thermo-Chemie uns die beste Antwort darauf geben wird, ob man z. B. eine Verbindung als $R + 2O$ oder als $RO + O$ zu betrachten habe. Betrachten wir das zweite Gesetz, nämlich die constante Wärmeentwickelung, eine Verbindung mag direct oder indirect vor sich gehen, so veranlasst sie zu nicht minder folgereichen Betrachtungen. So hat z. B. Ure letzthin Versuche bekannt gemacht, die allein schon hinreichen würden, die Tüchtigkeit des Beobachters zu bewähren. Er hat nämlich (*The Atheneum 1839, N. 620*) gefunden, bei Vergleichung der Wärmemenge, welche verschiedene Brennmaterialien liefern, dass die früheren gangbaren Methoden den Werth des Brennmaterials nach der Menge des zum Verbrennen verbrauchten Sauerstoffs zu erwitteln, unrichtig sei. Seine Beobachtung ist um so unbefangener, als ihm die richtige Deutung der Erscheinung unbekannt war. Er fand, dass wasserstoffreiche Steinkohlen weniger Wärme geben als wasserstoffarme und schreibt diess der Gasbildung zu, welche Wärme absorbire. Die endliche Verbrennung der Steinkohle liefert aber, abgerechnet den Stickstoff und die fremden Bestandtheile, immer nur Wasser und Kohlensäure.

Die Frage ist also die, wie kommt es, dass weniger W entbunden wird, als diesen Producten entspricht? Abgere den Antheil, der auf Rechnung des Sauerstoffes der Steink fällt, ist zu bemerken, dass ja der Kohlenstoff und Wasse verbunden werden, dass keine Verbindung möglich ist, dass eine gewisse Menge Wärmeatome durch den *ponder* Stoff verdrängt würde, und dass die Verbindung schon fi einen Theil Wärme verloren hat, welchen sie abgeben mu daraus folgt die einfache, für die Praxis aber wichtige R dass ein zusammengesetztes Brennmaterial immer weniger W geben muss, als dessen Elemente für sich genommen; Dulo Versuche bestätigen diess auch.

Wenn wir erst die Quantitäten der entbundenen W bei der Verbindung vieler Elemente und gewissen Combinati derselben kennen werden, so zweifle ich gar nicht, dass Wärmemenge, welche ein organischer Körper bei seiner brennung liefert, eins der wichtigsten Elemente abgeben um seine Constitution zu ermitteln. — —

Literatur.

Lehrbuch der Chemie, von E. Mitscherlich. Zweiter Band. Metalle. Zweite Abtheilung. Berlin, bei Mittler. 1840.

Lithurgik oder Mineralien und Felsarten nach ihrer Anwendu ökonomischer, artistischer und technischer Hinsicht, systema abgehandelt von Dr. R. Blum, a. Prof. z. Heidelberg Stutt Schweizerbart's Verlagshandlung. 1840. 8. 2 Thlr.

Der Asphaltstein des Val-de-Travers (Kant. Neufchatel) in min logischer, geschichtlicher und technischer Hinsicht, von Dr. Mayer. Coblenz, bei Harpt. 1839.

XIX.

Ueber den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten.

Von

C. F. SCHOENBEIN.

Die im Beginn unseres Jahrhunderts durch britische Naturforscher gemachte Entdeckung der chemischen Wirksamkeit der voltaischen Säule konnte nicht fehlen die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf den Zusammenhang zu lenken, welcher zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu bestehen scheint. In der That nur wenige Jahre nachdem die eben erwähnte Entdeckung gemacht worden war, begründeten Davy und Berzelius die elektro-chemische Theorie, welche nun allgemein angenommen ist und welche sich auf den Grundsatz stützt, dass chemische und elektrische Kräfte identisch seien. Eine Reihe von Thatsachen, die vor Aufstellung des elektro-chemischen Systemes räthselhaft und unerklärlich erschienen, liessen sich nach diesem leicht begreifen. Daher kam es wohl auch, dass die neue von England und Schweden ausgegangene Lehre bei der wissenschaftlichen Welt schnellen Eingang fand und dass man sie als einen wahren und grossen Fortschritt der Wissenschaft begrüsste. Heute noch wird die besagte Theorie als diejenige betrachtet, welche von der Gesammtsumme der uns bekannten chemischen Thatsachen die genügendste Erklärung gebe, und es huldigen fortwährend ihren Grundsätzen viele der ersten Chemiker und Physiker unserer Zeit, wenn sie auch über gewisse Puncte derselben von einander abweichende Meinungen hegen. Dem vorwaltenden Streben unserer Tage, die Grenzen der Chemie mehr durch Anhäufung einzelner Thatsachen als durch eine streng wissenschaftliche Würdigung schon bekannter Phänomene zu erweitern, ist es vielleicht hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Mängel, welche die elektro-chemische Theorie an sich trägt und die dem Blicke des unparteiischen Forschers nicht lange entgehen können, grösstentheils

unbeachtet bleiben. Ein anderer Umstand hat aber wohl nicht wenig dazu beigetragen, der fraglichen Theorie für lange die Herrschaft zu sichern, das grosse Ansehen nämlich das die Begründer derselben mit so vielem Rechte in der wissenschaftlichen Welt geniessen. Allerdings sind seit dem Bestehen des elektro-chemischen Systems manche Zweifel an dessen Richtigkeit erhoben worden; aber entweder waren dieselben von der Art, dass sie durch theoretische Gründe beseitigt werden konnten, oder sie waren nicht gehörig durch Thatsachen motivirt. Nicht selten mangelten auch den Gegnern der Berzelius'schen Ansichten das gehörige Geschick, die hinreichende Ausdauer und der nöthige Scharfsinn, um die in ihre Behauptungen vorgebrachten Gründe mit Erfolg und Nachdruck geltend zu machen.

Nach meinem Dafürhalten ist nun die Zeit gekommen, die elektro-chemische Theorie einer genauen Prüfung unterwerfen und wo namentlich ihr oberster Grundsatz, welcher die Einleibeit der chemischen und elektrischen Kräfte ausspricht, der schärfsten Untersuchung ausgesetzt werden muss. Da ich mich seit einer Reihe von Jahren beinahe ausschliesslich mit elektro-chemischen Arbeiten beschäftige, so konnte es wohl kaum fehlen, dass ich manche Beobachtung machte, welche auf den zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen stattfindenden Zusammenhang Bezug hatte. Mit mehreren der mir gewonnenen Resultate habe ich das grössere wissenschaftliche Publikum bereits bekannt gemacht, andere habe ich in einem engeren Kreise mitgetheilt. Da ältere und neuere Ergebnisse meiner Untersuchungen die Unzulänglichkeit der elektro-chemischen Theorie zu beweisen und namentlich gegen deren Zweifeln an der Richtigkeit der Behauptung, dass chemische und elektrische Anziehungen durch dieselbe Kraft veranlasst werden, Raum zu geben scheinen, so glaube ich eine nicht ganz nutzlosen Arbeit mich zu unterziehen, wenn ich meine Erfahrungen veröffentliche, und wenn ich den Versuch wage, zu zeigen, dass die heutigen chemischen Theorien mit den uns bekannten Thatsachen nicht mehr im Einklange stehen.

Ich glaube meine Aufgabe am besten lösen zu können, wenn ich die zuerst von Davy vorgeschlagene und in Anwendung gebrachte Methode, Metalle durch elektrische Mittel g

Einfluss gewisser chemischer Agentien zu schützen, einer
uen Prüfung unterwerfe. Indem ich auf die angedeutete
e meine Einwendungen gegen die Grundsätze der elektro-
ischen Theorie geltend zu machen suchen werde, hoffe ich
nur um die Wissenschaft, sondern auch um die Technik
in kleines Verdienst zu erwerben. Denn wenn sich die von
berühmten britischen Naturforscher anempfohlene Schutz-
ode für den speciellen Zweck, wofür sie ausgesonnen
e, auch als unanwendbar erwiesen hat, so wird dieselbe
destoweniger noch bis auf diesen Augenblick von sehr
Physikern und Chemikern als auf einem sichern wissen-
lichen Grundsatz ruhend angesehen, und es fahren na-
ich auch die Techniker fort, bei ihren Versuchen die
lle auf galvanischem Wege zu schützen, von Davy'schen
ipien sich leiten zu lassen. So hat erst vor Kurzem Hr.
l aus Paris auf dieselben sein Verfahren gestützt, das
dadurch, dass er es auf verschiedenartige Weise mit Zink
rührung brachte, am Rosten sowohl in der Luft als im
er zu verhindern. Berühmte wissenschaftliche Autoritäten
ankreich haben sich unbedingt zu Gunsten der Sorel'-
Schützungsmethode ausgesprochen; nichts destoweniger
die Erfahrung den von ihr gehegten Erwartungen und
chten Voraussagungen nicht entsprochen, und es hat sich
gestellt, dass nur in einzelnen bestimmten Fällen das Ei-
durch dieselbe vor Oxydation bewahrt werden kann. Eine
ne Bestimmung der Umstände, unter welchen ein metalli-
Körper durch sogenannte volta'sche Mittel geschützt oder
nisirt wird, scheint mir daher nicht ohne Nutzen zu sein.

Die von Davy vorgeschlagene Methode, das Kupfer gegen
Einwirkung des Meerwassers zu schützen, stützt sich be-
lich auf einige Fundamentalsätze der jetzt herrschenden
ro-chemischen Theorie. Der erste dieser Sätze enthält die
ptung, dass je zwei Stoffe durch gegenseitige Berührung
n Zustand einer elektrischen Spannung versetzt werden,
ämlich, dass der eine Körper den positiv-elektrischen, der
re den negativ-elektrischen Zustand annehme, und dass der
dieser Spannung von der Natur der sich berührenden
e abhänge. Einem andern Grundsatz gemäss hat die che-
he Verbindungsfähigkeit der Körper, d. h. die Affinität der

letztern, ihren Grund in elektrischen Verhältnissen dere
mit andern Worten, elektrische und chemische Anzieh
rühren von einer und ebenderselben Ursache her. Zu gle
Zeit behauptet die elektro-chemische Theorie, dass, je gr
der elektrische Gegensatz sei, in welchen je zwei Körpe
ihrer Berührung zu einandertreten, mit um so grösserer Ion
sie sich chemisch verbinden, oder um so bedeutender sei
Affinität zu einander. Wirkliche chemische Verbindung
folgt nach Davy'schen und Berzelius'schen Ansichten
schen zwei Stoffen, wenn der Grad der elektrischen Anzie
zwischen denselben grösser ist, als die Hindernisse, w
bei denselben Körpern der chemischen Vereinigung ent
wirken.

Von Kupfer und Sauerstoff z. B. sagt die fragliche Th
dass ersteres positiv, letzteres negativ werde, wenn beide M
rien in Berührung zu stehen kommen, und dass unter gew
Umständen deren elektrische Spannung so bedeutend w
dass sie sich chemisch vereinigen. In dem gewöhnlichen W
ser, wie auch in dem des Meeres, befindet sich unter
dern Substanzen auch atmosphärischer Sauerstoff gelöst; b
man nun Kupfer in eine solche lufthaltige Flüssigkeit, z. B
Seewasser, so vereinigt sich zunächst ein Theil des frag
Sauerstoffes mit dem Metalle zu Kupferoxyd, ein anderer
Sauerstoff verbindet sich mit dem Natrium des im Seew
enthaltenen Kochsalzes und macht dadurch aus letzterem C
frei, welches mit einem Antheil von Kupfer zu einem Ch
zusammentritt. Dieses vereinigt sich mit dem Kupferoxy
einem sogenannten basischen Chlorid, welche Substanz nun
den wohlbekannten grünen Ueberzug des Schiffbeschlages
det. Lässt man Eisen in lufthaltiges Wasser tauchen, so
zieht sich jenes schnell mit Rost, während in luftfreiem W
das genannte Metall durchaus nicht angegriffen wird; es
daher auch in diesem Falle die Oxydation des Eisens von
im Wasser gelösten freien Sauerstoff her. In vollkommen tr
ner Luft oder trocknem Sauerstoffgas erleidet das Eisen bei
wöhnlicher Temperatur ebenfalls keinen chemischen An
Die Leichtigkeit, mit welcher dieses Metall in lufthaltigem W
ser oder in wasserhaltiger Luft rostet, wird von den Chem
hauptsächlich dem Umstande zugeschrieben, dass in

en der Sauerstoff in flüssiger Form mit dem Eisen zusam-
komme, in welchem Zustande jener leichter mit diesem sich
einigen könne, als diess der Fall sei, wenn jenes Element
der chemischen Verbindung entgegenwirkende Gasform be-
e. Auch sind manche Chemiker, namentlich Dumas, der
icht, dass noch eine volta'sche Thätigkeit beim Rosten des
ens in gewöhnlichem Wasser in's Spiel komme. Habe sich
lich einmal etwas Oxyd am Metalle abgesetzt, so bilde letz-
s mit ersterem ein volta'sches Element, in welchem das Ei-
der positive, das Oxyd der negative Theil sei; unter diesen
ständen werde Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Sauer-
mit dem Metall vereinigt und dadurch die Oxydation des
ens beschleunigt.

Wenn es nun mit den erwähnten Grundsätzen der Elektro-
mie seine Richtigkeit hat, so muss es leicht möglich sein,
natürlichen elektrischen Beziehungen des Eisens oder des
fers zu dem Sauerstoffe in der Art zu verändern, dass diese
alle aufhören, gegen letzteres Element eine chemische An-
ung auszuüben. Es wird, um diesen Zweck zu erreichen,
er nichts zu thun nöthig sein, als die genannten metallischen
stanzen dauernd in den negativen, d. h. in denjenigen elektri-
en Zustand zu versetzen, in welchem man sich den Sauerstoff
st denkt. Nach den Ansichten vieler Chemiker und Physiker
erer Tage ist nun nichts leichter, als die Bewerkstelligung
er solchen Modification des elektro-chemischen Charakters
Eisens, Kupfers oder irgend eines andern Körpers. Man
cht nur mit der einen oder andern der genannten Substan-
ein Metall in Berührung zu setzen, das viel positiver ist,
jene selbst, so ist der Zweck erreicht; Kupfer oder Eisen
rden dauernd elektro-negativ und dadurch ihr Bestreben, mit
ebenfalls elektro-negativen Sauerstoff sich zu verbinden,
weder geschwächt oder ganz und gar aufgehoben sein. Da
Zink als eins der elektro-positivsten Metalle gilt, na-
tlich als viel elektro-positiver als Kupfer und Eisen, so
sen auch diese Metalle dadurch gegen Oxydation geschützt
rden, dass man sie mit Zink in eine dauernde und innige
rührung treten lässt. Noch kräftiger aber als durch das so
n erwähnte Mittel müssten, den vorhin ausgesprochenen
ndsätzen gemäss, Kupfer und Eisen gegen den Sauerstoff

dadurch geschützt werden, dass man dieselben als nega Pol einer offenen kräftigen volta'schen Säule in Wasser tauchen lässt oder der Luft aussetzt; denn unter solchen ständen würden diese Metalle ohne allen Vergleich st elektro-negativ sein, als diess der Fall ist, wenn sie nur einem Stücke Zink in Berührung stehen. Aus allen Princ der Elektro-Chemie folgt ferner, dass Eisen oder Kupfer, Zink voltaisch combinirt, gegen den Sauerstoff der Luft ebe gut chemisch indifferent sich verhalten muss als gegen denj gen, der sich im Wasser gelöst befindet. Eben so soll nach der fraglichen Theorie in Bezug auf den chemischen folg ganz einerlei sein, ob z. B. Zink und Kupfer in das mit lufthaltigem Wasser gefüllte Gefäss eintauchen, oder jedes dieser Metalle sich in einem besondern Gefässe be und beide Gefässe nicht leitend mit einander verbunden Auch müsste das Kupfer indifferent gegen den im Wasser lösten Sauerstoff sein, wenn es in diese Flüssigkeit tauchte das Zink über dieselbe hervorragte, d. h. in gar keiner Be rung mit ihr stände. Es sollte mit andern Worten die So zung des Kupfers nicht von dem Umstande abhängig sein, die mit einander zu einem volta'schen Elemente verbund Elemente mit der corrodirenden Flüssigkeit eine geschlo Kette bilden. Um kurz alle die erwähnten Fälle zusamme fassen, folgt aus den Grundsätzen der heutigen Elektro-Ch dass, sobald ein Metall nur durch irgend ein Mittel bis einen gewissen Grad elektro-negativ gemacht worden ist, sen Verwandtschaft zum Sauerstoff so geschwächt wird, letzterer nicht mehr auf ersteres wirkt.

Untersuchen wir nun, in wiefern die Erfahrung die R tigkeit der Folgerungen bestätigt, welche aus den Grunds der elektro-chemischen Theorie gezogen worden sind.

Erste Thatsache.

Ein Stück Eisen wurde mit einem Stück Zink volt combinirt und jedes dieser Metalle in ein eigenes mit gew lichem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, ohne dass ma beiden Gefässe in leitende Verbindung mit einander Schon wenige Stunden nach erfolgtem Eintauchen des E in das Wasser erschienen um jenes Wolken von Eisen

ydrat, und nach einigen Tagen war das Metall vom Roste ziemlich stark zerfressen. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man das Eisen in Wasser setzte und das damit verbundene Zink über diese Flüssigkeit so herausragen liess, dass zwischen den beiden letztern keine Berührung stattfinden konnte. verhielt sich also das Eisen gegen Wasser gerade so als ob ss Metall in keiner volta'schen Verbindung mit Zink sich unden hätte.

Zweite Thatsache.

Verband man mit jedem der Pole einer volta'sche Säule, die zehn Elementen bestand und in der eine Kochsalzlösung excitirende Flüssigkeit diente, mit einem Eisendrahte und ss jeden Poldraht in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten, ohne beide Gefässe leitend mit einander verbinden; so verhielten sich die Eisendrähte ganz wie in m vorhergehenden Falle, d. h. der positive Poldraht wie der gative erschienen bald mit Eisenoxydhydrat überzogen.

Dritte Thatsache.

Wurde Zink mit Eisen auf eine innige Weise in Berühng gebracht und diese Combination der Atmosphäre ausgezt; so verhielt sich letzteres Metall kaum anders als wenn ungeschützt unter den gleichen Umständen sich befunden tte.

Vierte Thatsache.

Wurde mit jedem der Pole einer offenen volta'sche Säule gewöhnlicher Eisendraht in Verbindung gebracht, und setzte n beide Poldrähte der Einwirkung der Luft aus; so rosteten selben unter diesen Umständen gerade so, als wenn sie nicht t der Säule verbunden gewesen wären.

Fünfte Thatsache.

Verband ich Eisen mit Zink und brachte es in diesem Zunde in gewöhnliches Wasser, so, dass beide Metalle in demlben Gefässe sich befanden; so oxydirte sich das Eisen auch cht einmal spurenweise, wie lange dasselbe auch in der Flüskeit liegen mochte. Heute noch, nachdem das Metall bereits

über ein Jahr im Wasser sich befindet, ist seine O noch vollkommen glänzend.

Sechste Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen gewö Eisendraht ausgehen und in ein eigenes mit lufthaltiges ser gefülltes Gefäss treten und verband ich leitend be fässe vermittelst eines Platinstreifen; so wurde der in d sigkeit eintauchende Theil des negativen Eisendrahtes d nicht oxydirt.

Siebente Thatsache.

Kupfer mit Zink voltaisch verbunden, wurde in eine che Kochsalzlösung gebracht und zwar so, dass jede n ein eigenes mit dieser Flüssigkeit gefülltes Gefäss ei ohne dass das Ganze eine geschlossene Kette bildete. D wurde unter diesen Umständen gerade so angegriffen a es für sich allein mit der Salzlösung in Berührung g hätte.

Achte Thatsache.

Wurde der Versuch gerade so angestellt, wie in d stehenden Falle, mit dem Unterschiede indessen, da Metalle in dasselbe mit Salzwasser gefüllte Gefäss e ten; so verhielt sich das Kupfer vollkommen chemisch rent gegen die Flüssigkeit, wie lange es auch in letzt halten werden mochte.

Neunte Thatsache.

Liess ich von jedem der Pole einer Säule einen streifen ausgehen und denselben in ein eigenes mit K lösung gefülltes Gefäss treten, ohne dass ich beide leitend mit einander verband, d. h. die Säule schloss; den die Kupferstreifen eben so angegriffen, als hätten sich allein in die Salzlösung getaucht.

Zehnte Thatsache.

Wurde der Versuch wie so eben erwähnt angest Flüssigkeit beider Gefässe aber durch einen Metallboge

rbunden, die Säule mithin geschlossen; so oxydirte sich der sitive Kupferstreifen sehr schnell, während der negative völlig ngegriffen blieb. Diente als excitirende Flüssigkeit ebenfalls chsalzlösung, so wurde bei geschlossener Kette das Kupfer Plattenpaare eben so wenig oxydirt als der negative Kupolstreifen, während bei offener Säule das Kupfer der Elete gerade so stark angegriffen wurde, als hätte sich dieses all ausser aller volta'schen Verbindung befunden.

Eilfte Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen Kupferstreifen Eisendraht ausgehen und jeden dieser Poldrahte in ein eies Gefäss treten, das zum Theil mit Quecksilber, theils mit öhnlichem Wasser oder Kochsalzlösung gefüllt war, reichten e Drähte in ihren respectiven Gefässen bis in das Quecksilber in und standen letztere in leitender Verbindung durch einen instreifen, dessen Enden ebenfalls in das Quecksilber beider ässe tauchten; so verhielt sich jeder Poldraht gegen die ihn gebende Flüssigkeit gerade so, als wäre derselbe gar nicht einer Säule in Verbindung gewesen. Der negative wie positive Streifen oxydirten sich gleich schnell.

Vorstehende Thatsachen reichen nach meinem Ermessen kommen hin, um von denselben aus auf die Richtigkeit oder lschheit der obersten Grundsätze der elektro-chemischen eorie schliessen zu können, und scheinen mir namentlich auch der Art zu sein, um auf sie eine sichere Theorie des hützens der Metalle durch volta'sche Mittel zu gründen.

Die Frage, ob zwei Metalle durch ihren Contact in einen gegengesetzt-elektrischen Zustand versetzt werden, sollte erst ihre Erörterung finden, da von der Beantwortung selben, wie sich bald ergeben wird, die Lösung unse- Aufgabe zum Theil abhängt. Weil ich mich über die- Gegenstand schon anderwärts umständlich ausgesprochen be, so kann ich mich hier wohl auf die allgemeine Beerkung beschränken, dass ich mit Faraday und de la ve dem Contact, unabhängig von chemischer Thätigkeit, kein ktromotorisches Vermögen beimesse. Etwas umständlicher r müssen wir in die Erörterung der Frage eingehen, ob der ktrische Zustand eines Körpers irgend einen Einfluss auf

zusammengesetzten Substanz deren Bestandtheile getrennt an den Polen auftreten, haben die Elektro-Chemiker den Schluss gezogen, dass chemische und elektrische Anziehungen und Abstossungen ihrer Ursache nach identisch seien. Wenn nun aber Körper, die entgegengesetzt statisch elektrisirt sind, sich auch anziehen, so wird aus diesem Umstande, wie mir scheint, durchaus nicht deutlich, wie der negative Eisenpoldraht einer geschlossenen Säule gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff abstossend wirken kann. Denn abgesehen davon, dass durch kein Mittel negative Tensionselektricität an letztgenanntem Elemente nachgewiesen werden kann und dessen sogenannter elektro-negativer Charakter nur daraus abgeleitet wird, dass er immer bei Elektrolysationen sauerstoffhaltiger Verbindungen am sogenannten positiven Pole auftritt, so ist schwer einzusehen, wie der negative Poldraht, in welchem keine Tensionselektricität mehr bei guter Schliessung der Säule vorhanden ist, repulsirend gegen den ihn umgebenden freien d. h. im Wasser gelösten Sauerstoff wirke. Denkt man sich auch gemäss der elektro-chemischen Theorie unter dem, was die Physiker Strom nennen, nichts anderes, als den Act der Ausgleichung der durch die elektromotorische Kraft der Säule von einander geschiedenen Elektricitäten, so macht diese Vorstellungsweise durchaus nicht klar, warum der negative Poldraht den Sauerstoff abstosse; denn die vom Zinkpole der Säule kommende Elektricität bindet so schnell die negative Elektricität, welche vom Kupferpole fliesst, dass diese nach aussen, d. h. auf den im Wasser gelösten elektro-negativen Sauerstoff, nicht mehr wohl zu wirken vermag. Gesetzt aber, man nehme an, dass selbst die in Ausgleichung begriffene Elektricitat des negativen Poles immer nach aussen abstossend auf den Sauerstoff wirke, so sollte man doch meinen, diese negative Elektricität müsste in völlig ungebundenem, d. h. im eigentlichen Tensionszustand den Sauerstoff mit grösserer Energie von sich abzuhalten wissen. Der eilfte Versuch zeigt, dass das Eisen oder Kupfer gegen den gelösten Sauerstoff ganz so sich verhält, als würde durch diese Metalle gar kein volta'scher Strom gehen. Es ergiebt sich also aus vorstehender Untersuchung, dass weder die statische noch die strömende Elektricität als solche auf das chemische Verhalten eines Körpers gegen freien oder unge-

enen Sauerstoff irgend wie modificirend einwirkt. In Bezug den letztern Theil der eben gezogenen Folgerung möchte eicht auch einwurfsweise bemerkt werden, dass, weil durch gut leitende Quecksilber und den Platindraht, wodurch die Kupfer oder Eisen bestehenden Poldrahte mit einander com- ficiren, die Ausgleichung der (in der Säule durch deren elek- otorische Thätigkeit von einander geschiedenen) Elektrici- so ausserordentlich rasch von Statten gehe, dass die lle, in welchen dieser Vorgang stattfindet, ungefähr in dem lichen Zustande sich befinden, in dem sie sein würden, wenn usser aller Verbindung mit der Säule ständen, dass dieselben mit der ihnen natürlichen Positivität den negativen Sauerstoff hen und sich oxydiren müssten. Diesem Einwand lässt aber auch wieder durch die Bemerkung entgegnen, dass, rch den möglich höchsten Grad von statischer Elektrici- den man einem Körper ertheilt, dessen natürlicher chemischer akter nicht im mindesten verändert wird, sich auch nicht rten lässt, die Elektricität, positive sowohl als negative, in hem Grade der Gebundenheit sie auch in einer Substanz befinden mag, werde irgend wie dessen chemische Bezie- en zum Sauerstoff verändern. Wenn aber eine solche Mo- tion nicht wohl denkbar ist, so kann auch die im eilften nch stattfindende Oxydation des Eisens oder Kupfers kaum ihren Grund haben, dass die beiden geschiedenen Elektri- n der Säule auf dem metallischen Verbindungswege zu sich ausgleichen.

Hat uns nun die bisherige Untersuchung zu der Ueberzeu- führen müssen, dass der negative Poldraht der offenen , wie der der geschlossenen, keine abstossende Wir- auf den im Wasser gelösten Sauerstoff ausübt, so fragt ch, wie es denn komme, dass Kupfer oder Eisen, wenn den negativen Pol einer Saule oder das negative Metall Kette bilden, chemisch nicht afficirt werden, falls die oder die Kette durch lufthaltiges Wasser oder Salzlösung lossen ist.

Es wird vielleicht überraschen, wenn ich die Erörterung r Frage gleich mit der Behauptung beginne, dass volta'sche gkeiten an dem Geschütztwerden des Eisens und des Ku- , wie der Metalle überhaupt, unmittelbar durchaus keinen

Antheil haben. Da eine derartige Behauptung in so gr Widerspruche mit den Lehren der heutigen chemischen Th steht, so darf man mit Recht fordern, dass ihre Richtig auf das Bündigste bewiesen werde. Gelingt es mir, d Beweis zu führen, so dürfen wir wohl nicht länger anst uns nach einem neuen Princip Behufs der Erklärung der mischen Erscheinungen umzusehen und unsere bisherigen V stellungen über das Verhältniss der elektrischen Kräfte zu den mischen wesentlich zu modificiren. Wie bereits angedeutet wo ist, wird eine solche Beweisführung auch den praktischen Nu haben, dass durch dieselbe die Bedingungen genau best werden, unter welchen mit Aussicht auf Erfolg leicht oxy bare Metalle gegen den zerstörenden Einfluss gewisser ch scher Agentien, namentlich aber gegen den des Sauerst auf sogenanntem galvanischen Wege geschützt werden kö Ein solcher Vortheil dürfte wohl als nicht ganz unbede angeschlagen werden, wenn man bedenkt, wie viele nu Galvanisationsversuche schon angestellt worden sind, blos de gen, weil die Experimentatoren von falschen Grundsätzen gingen. Treten wir nun näher in den Gegenstand ein. der ganzen Reihe der gleich anfangs angegebenen Thatsa erhellt mit Gewissheit, dass ein Metall nur dann gegen die wirkung des freien Sauerstoffes geschützt ist, erstens, dasselbe mit einem andern Metalle, oxydirbarer als es selbs zu einem volta'schen Elemente verbunden, und zweitens, ein solches Element durch eine wässrige Flüssigkeit vollk men geschlossen wird. Es ist, die Sache noch allgemeiner gedrückt, Behufs der Erreichung des besagten Zweckes unerlässliche Bedingung, dass durch das zu schützende M ein Strom gehe, zu dem dasselbe sich als die negative E trode verhalte, und dass ein wasserstoffhaltiger Elektrolyt Theil des von diesem Strome durchlaufenen Kreises bilde, was das gleiche ist, dass der elektrolytische Körper zwi beiden Elektroden der Kette oder der Säule liege.

Ich will, damit meine Theorie leichter verstanden w dieselbe auf den einzelnen Fall anwenden, wo Eisen vol combinirt mit Zink in lufthaltiges Wasser eintaucht.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass luftfreies und reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig

als auf Eisen wirkt; eben so weiss man, dass erste- Metall zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat das letztere. Bringen wir nun in Wasser, das Sauerstoff enthält, mit Zink verbundenes Eisen, so wird natürlich zuerst vom Sauerstoff angegriffen. Würde unter diesen ständen kein Strom entstehen, so müsste auch das Eisen sich iren und in chemischer Hinsicht gerade so sich verhalten, auchte es für sich allein in Wasser ein. Nach den Grund- n der chemischen Theorie veranlasst aber jede chemische igkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes der in hselwirkung begriffenen Stoffe, und namentlich muss, gemäss en Grundsätzen, in Folge der Oxydation des Zinkes, durch im Wasser gelösten Sauerstoff bewerkstelliget, ein Strom t werden, der von dem genannten Metalle durch das Wasser s Eisen geht, oder, um die gewöhnliche Ausdrucksweise rauchen, muss das Zink positiv, das Eisen negativ sein. habe meine Gründe, daran zu zweifeln, dass die eben er- te chemische Action zu dem wirklich beobachteten Strome s beitrage; mag aber dem sein wie ihm wolle, eine unbe- ifelbare Thatsache ist, dass unter den angegebenen Umstän- ein Strom auftritt von der vorhin bezeichneten Richtung, diese Thatsache reicht hin, um das Phänomen der Schüz- des Eisens zu erklären. Der fragliche Strom hat aller- s eine sehr geringe Stärke, theils wegen der schwachen mischen Action, welche in der Kette stattfindet, theils wegen schlechten Stromleitungsfähigkeit des Wassers. So viel ich s, haben bis jetzt alle Physiker behauptet, es müsse ein m, damit er einen zusammengesetzten Körper zerlegen e, eine Intensität haben, welche der Grösse der Verwandt- t der Elemente des Elektrolyten zu einander proportional So erfordert z. B. nach Faraday das Wasser unter allen trolytischen Verbindungen den stärksten Strom zu seiner setzung. Dem Strome nun, welcher entsteht, wenn man ein Zink und Eisen bestehendes volta'sches Element in lufthal- s Wasser bringt, spricht man meines Wissens die Fähigkeit Wasserzersetzung ab.

Meine vor Kurzem in mehreren wissenschaftlichen Zeit- iften veröffentlichten Untersuchungen über die volta'sche risation der Elektroden und über den Einfluss, den gewisse

Gasarten auf das elektromotorische Vermögen der Metalle
üben, haben nach meinem Dafürhalten das Irrthümliche der
erwähnten Annahme auf eine überzeugende Weise nachge-
sen und gezeigt, dass selbst der schwächste Strom nicht
irgend einen Elektrolyten zu gehen vermag, ohne auf
zersetzend einzuwirken. Aus dieser Thatsache folgt aber
dass der durch das in Wasser eintauchende Zink-Eisen
ment erregte Strom das Wasser zerlegt. In sofern nun
diese Flüssigkeit elektrolysirt wird, muss nothwendig a
sogenannten negativen Theil unserer Kette, nämlich an
Eisen, Wasserstoff auftreten. Ist nun auch die Menge des
den Strom am Eisen ausgeschiedenen Wasserstoffes so
dass dieselbe sinnlich gar nicht wahrgenommen werden
so reicht sie doch hin, um über das Metall her eine Hü
bilden, welche die unmittelbare Berührung zwischen dem
und dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eben dadurch aber
die chemische Wirkung dieser beiden Körper auf einand
verhindern im Stande ist. Da aber das Wasser die so
Menge des an dem Eisen haftenden Wasserstoffes nach und
auflösen muss, so ist nöthig, um das Metall dauernd gegen
Angriff des Sauerstoffes zu schützen, dass die weggenom
Wasserstoffschicht immer wieder durch eine neue ersetzt w
Diess geschieht natürlich dadurch, dass fortwährend vom
durch das Wasser nach dem Eisen ein Strom kreist, d. h.
Wasser ohne Unterbrechung elektrolysirt und letzterem
Wasserstoff zugeführt wird. Möglich ist es indessen auch
ich diess bereits in Poggendorff's *Annalen* ausgespr
habe, dass die das Eisen schützende Hülle, anstatt blosser
serstoff, ein bis jetzt uns noch unbekanntes und äusserst
zersetzbares Wasserstoffsuboxyd wäre und dass diese Sub
schützend auf das Metall dadurch wirkte, dass sie einen
ihres Wasserstoffes an den im Wasser gelösten Sauerstoff
träte.

Aus oben Gesagtem erhellt nun, dass das Geschützt
des Eisens gegen den Angriff des freien im Wasser enthal
Sauerstoffes nicht als eine elektrische Wirkung irgend eine
zu betrachten ist, eben so wenig z. B. als das Nichtrosten
mit Firniss überzogenen Stückes Eisen. Die chemische In
renz, welche das Metall unter diesen Umständen zeigt, lie

er rein mechanischen Ursache begründet und der volta'sche rom dient nur in sofern zum Schützen des Eisens, als derbe Wasser zerlegt und um das negative Metall herum eine lle von Wasserstoff bildet.

Die nämliche Ursache nun, welche bewirkt, dass das mit k voltaisch combinirte Eisen in gewöhnlichem Wasser nicht et, ist es auch, welche beim Schützen des Kupfers gegen Wirkung des Seewassers in's Spiel kommt. Wird dieses all mit einem Körper, oxydirbarer als es selbst ist, in Beung gesetzt, z. B. mit Zinn, Eisen oder Zink, und in dieZustande in Salz- oder Meerwasser gebracht, so muss r derartigen Umständen ein Strom entstehen, durch denselWasser zerlegt und das negative Kupfer mit einer Hülle Wasserstoff umzogen werden.

Wenn nun nach Davy's Versuchen ein gewisses Verhältzwischen den Flächen des Schutzmetalles und des Kupfers achtet werden muss, damit dieses Metall vom Meerwasser t angegriffen werde, so erklärt sich diese Thatsache nach ner Theorie auf eine sehr einfache und genügende Weise. Es von selbst klar, dass eine Kupferplatte von gegebener Oberhe, damit dieselbe vollständig und dauernd gegen die Einkung des Meerwassers geschützt sei, fortwährend von einer g zusammenhängenden Wasserstoffschicht bedeckt sein muss. ken wir uns nun eine solche Platte, mit einer derartigen lle umgeben, in das Meerwasser gestellt, so ist klar, dass letzs nach und nach den Wasserstoff auflösen, dadurch aber auch Metall der Einwirkung der erwähnten Flüssigkeit bloslegen ste. Um diess zu verhindern, ist, wie bereits beim Eisen angert worden, durchaus nothwendig, dass der durch das Wasser Kupferfläche entzogene Wasserstoff derselben augenblicklich dergegeben werde. Der zu diesem Behufe erforderliche Wasstoff wird von dem volta'schen Strome geliefert, den das mit Kupfer voltaisch verbundene Schutzmetall durch seine Oxyon erregt. Die Menge des in einer gegebenen Zeit an dem fer ausgeschiedenen Wasserstoffes wird durch das Quantum in der gleichen Zeit oxydirten Schutzmetalles bedingt, der rag dieser Oxydation aber durch die Summe der Berühgstheile, d. h. durch die Grösse der Oberfläche, welche das tzende Metall dem oxydirenden Medium darbietet. Ist diese

Oberfläche so klein, dass der durch sie erregte Strom an d Kupfer nicht gerade so viel Wasserstoff ausscheidet, als d Wasser hiervon in derselben Zeit auflöst, so ist das letztgenan Metall nicht gehörig geschützt und muss stärker oder schwäch von dem Meerwasser angegriffen werden, je nachdem das Mi verhältniss zwischen der Wasserstoffproduction durch den Str und der Wasserstoffentziehung durch das Wasser grösser o kleiner ist. In sofern nun aber das Verhältniss zwischen d ser Production und Comsumtion von demjenigen bestimmt w welches zwischen den Grössen der Oberflächen des schützen Metalles und des Kupfers stattfindet, so folgt hieraus, dass, w letztere Substanz eben vollkommen gegen die Einwirkung Meerwassers geschützt werden soll, die Oberfläche des Schu metalles zu der Oberfläche des Kupfers in einem bestimm Verhältnisse stehen muss. Es versteht sich von selbst, d wenn dem schützenden Metalle auch eine grössere Oberflä als eben die zum Schützen des Kupfers durchaus erforderli gegeben wird, letzteres Metall deshalb nicht weniger ge die Einwirkung des oxydirenden Mediums sicher gestellt is

Die Richtigkeit der so eben von mir entwickelten The scheint mir auf eine besonders genügende Weise bewiesen sein durch den sechsten und zehnten Versuch. Dass in di Fällen am negativen Poldraht Wasserstoffgas entwickelt w darüber kann nicht der geringste Zweifel obwalten. Ste wir uns nun vor, das oxydirbarste Metall sei von einem ox renden Medium umgeben, denken wir uns aber auch, dass gleicher Zeit an jedem Puncte der Oberfläche dieses Met eine ununterbrochene Entwickelung von Wasserstoffgas stattfi so können wir leicht begreifen, dass unter derartigen Umstä die fragliche metallische Substanz auch nicht einmal spu weise sich oxydiren wird. Es ist aber ganz klar, dass im sechsten und zehnten Versuche erwähnte negative Pold gerade unter den Umständen sich befindet, von welchen so die Rede gewesen ist. Hiesse es nun nicht wahren Luxus Erklärungsgründen treiben, wenn wir die Hülfe elektris Kräfte anriefen, um uns Rechenschaft über die chemische differenz besagter Poldrähte zu geben?

Sollten indessen die bereits vorgebrachten Thatsachen n nicht als vollgültiger Beweis dafür betrachtet werden,

'sche Ströme direct mit dem Schützen der Metalle nichts thun haben, so hoffe ich, dass folgende thatsächliche An- die Richtigkeit dieser meiner Behauptung ausser allen ifel stellen werden.

Wird ein mit dem positiven Pole einer Säule verbundener traht in verdünnte Schwefelsäure eingeführt und nachher eselbe Flüssigkeit ein Eisendraht gebracht, welcher an seiner Enden mit dem negativen Pole der Säule commu-, so zeigt dieser Draht gegen die Säure ein chemisch un- ges Verhalten, vorausgesetzt, die durch den Strom veran- Wasserstoffentbindung besitze einen gewissen Grad von aftigkeit. Bringt man umgekehrt den Platindraht mit dem iven Pole der Saule in Verbindung, führt ihn dann in die nte saure Flüssigkeit ein und lässt hierauf in letztere einen draht treten, der an einem seiner Enden mit dem positiven verbunden ist, so verhält sich der Eisendraht in chemischer hung ganz so wie Gold oder Platin, d. h. er gestattet dem am ausgeschiedenen Sauerstoff sich frei zu entwickeln, und ird derselbe nicht im Mindesten von der Säure, in die er , angegriffen. Es ist sogar möglich den Versuch so an- len, dass zwei Eisendrähte, einer die Rolle der positi- der andere die der negativen Elektrode spielend, zu glei- Zeit unthätig gegen die saure Flüssigkeit sich verhalten in den Zustand der Passivität versetzt werden. Um diesen k zu erreichen, führt man einen mit dem positiven Pole Säule verbundenen Platindraht in die gewässerte Schwe- re ein und bringt hierauf in dieselbe Flüssigkeit das Ende eines mit dem negativen Pole in Verbindung stehen- Eisendrahtes. Sind die Sachen in diesem Zustande, so setzt das eine Ende eines zweiten Eisendrahtes mit dem positi- Pole der Säule in Berührung, lässt dann das andere Ende e verdünnte Schwefelsäure tauchen und entfernt hierauf ich den Platindraht. Unter diesen Umständen entwickelt Sauerstoff am positiven Eisendraht und Wasserstoff am iven, ganz in der Weise wie diese Erscheinung an Pla- oder Golddrähten stattfinden würde.

Diese Thatsachen scheinen mir den triftigsten Beweis für richtigkeit der Behauptung zu liefern, dass die Verände- n, welche innerhalb eines voltaischen Kreises befind-

liche Metalle erleiden, nicht durch sie erregte Strom an d herrühren, mit andern Worten, Wasserstoff ausscheidet, als d in Modification des elektro-chem auflöst, so ist das letztgenan begründet liegen. Denn wenn die Ansichten der Elektro-Ch miker richtig, so müsste nothwendiger Weise unter den ang führten Umständen der positive Eisendraht in chemischer Hi sicht gegen die saure Flüssigkeit ein Verhalten zeigen, gera entgegengesetzt demjenigen, welches wir an dem negativ Eisen wahrnehmen. Es wäre unmöglich, dass das positive Ei gegen den Sauerstoff des Wassers eben so indifferent sich ve hielte, als dasselbe Metall in seiner negativen Beschaffenh diess thut; es müsste durchaus ein chemischer Gegensatz zw schen den beiden Poldrahten stattfinden.

Wie ich schon in einigen Abhandlungen darzuthun ve sucht habe, steht die Thatsache, dass Eisen, als positive Ele trode functionirend, Sauerstoff unter gewissen Umständen fr an sich werden lässt, nach Art eines edlen Metalles, wie auc die volta'sche Weise dasselbe Metall positiv gegen die Salpe tersäure zu machen, in einem offenbaren Widerspruche mit de Grundsätzen der heutigen Elektro-Chemie, und der neulich von Berzelius gemachte Versuch diese Facten in Uebereinstimmung mit seiner Theorie zu bringen, dürfte schwerlich als geglückt betrachtet werden.

Wenn nun weder der positive, noch der negative Eisenpoldraht einer Säule von der verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird, während doch Eisen ausserhalb des volta'schen Kreises sich auflöst, und wenn der Strom auf das chemische Verhalten der metallischen Elektroden keinen Einfluss ausübt, wie kommt es denn, dass unter den angegebenen Umständen beide Eisenpoldrähte chemisch unthätig sind? Was die Ursache der Indifferenz des negativen Drahtes betrifft, so besteht sie offenbar in dem Wasserstoff, der an jenem ausgeschieden wird und um das Metall herum eine schützende Hülle bildet.

So lange nun die Elektrolysation des Wassers mit einer gewissen Lebhaftigkeit stattfindet, so lange wird auch der negative Draht von der wässrigen Schwefelsäure nicht angegriffen werden können. Aber auf welche Weise wird denn der positive Eisenpoldraht sowohl gegen die ihn umgebende Säure, als auch gegen den an ihm auftretenden Sauerstoff geschützt?

lta'sche Ströme direct mit dem Sc Eisens von mir erschiene- thun haben, so hoffe ich, ndifferenz, welche das ge- Richtigkeit dieser me. ische Agentien zeigt, während die Rolle der positiven spielt, als die unmittelbare Wirkung eines volta'schen Stromes betrachtet. Die Resultate einer neuesten Untersuchungen über die elektromotorische Thätigkeit der Hyperoxyde gestatten mir nicht länger meine frühere Meinung beizubehalten. Aus einer Reihe von Thatsachen, welche ich aber hier nicht anführen kann, wird es nämlich wahrscheinlich, dass in dem Augenblick, wo das Eisen als positive Elektrode einer Säule in die wässrige Schwefelsäure eingeführt und dadurch der volta'sche Kreis geschlossen wird, um das Metall herum eine Schicht Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, dadurch nämlich, dass ein Theil des durch den Strom am positiven Drahte ausgeschiedenen Sauerstoffes in seinem nascirenden Zustande mit Wasser sich vereinigt *). Bekannt ist nun aus den Versuchen Thénard's, dass auf das genannte Superoxyd das Eisen nicht zersetzend einwirkt, beide Körper chemisch indifferent zu einander sich verhalten. Die dünnste Hülle oxydirten Wassers über das Eisen her gezogen reicht aber vollkommen hin, um das Metall gegen jede Einwirkung der sauren Flüssigkeit sowohl, als auch gegen den durch den Strom aus dem Wasser geschiedenen Sauerstoff zu schützen, durch Aufhebung des Contactes zwischen dem Eisen und den beiden erwähnten Agentien. Da aber das dem Eisen anhängende Wasserstoffsuperoxyd fortwährend von der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so ist, damit das Metall dauernd unangegriffen bleibe, nothwendig, dass die schützende Substanz wenigstens in ebendemselben Verhältnisse neu sich erzeuge, in welchem sie vom Eisen durch die dasselbe umgebende Flüssigkeit entfernt wird. Diesen Zweck erreicht man einzig durch das Mittel eines ununterbrochen fortdauernden Stromes. In der That, lässt man diesen nur einen Augenblick lang aufhören durch den Eisendraht zu kreisen, so beginnt sogleich der Angriff der sauren Flüssigkeit auf das Metall.

---

*) Die Resultate meiner neuesten Untersuchungen lassen noch eine andere Deutung der Passivität des Eisens zu, die indessen wesentlich nicht von der hier gegebenen abweicht.

Merkwürdig ist die von mir schon vor einigen Jahren bekannt gemachte Thatsache, dass der Zustand der chemischen Indifferenz im Eisen nicht wieder mit dem Strome eintritt, und dass ebenfalls die Passivität nicht hervorgerufen werden kann, im Falle das Metall unmittelbar vorher, ehe es zur positiven Elektrode gemacht wird, von der sauren Flüssigkeit chemisch angegriffen worden ist *). Dieses sonderbare Verhalten scheint mir einfach seinen Grund in folgendem Umstande zu haben. Taucht das Eisen für sich allein z. B. in verdünnte Schwefelsäure ein, so bildet sich augenblicklich um das Metall herum eine Schicht von schwefelsaurer Eisenoxydullösung; lässt man nun in diesem Zustande durch das Eisen, als positive Elektrode, einen Strom gehen, so wird der Sauerstoff, der im ersten Augenblick an dem Metalle auftritt, nicht zur Bildung einer Wasserstoffsuperoxydhülle, sondern zur höhern Oxydation des Eisenoxydules verwendet; dadurch wird aber das Eisen der chemischen Einwirkung der dasselbe umgebenden verdünnten Schwefelsäure Preis gegeben und es also nicht in den Zustand der Indifferenz treten können.

Obgleich noch einige andere, die Passivität des Eisens betreffende Puncte zu erörtern übrig wären, so will ich diess, in Betracht der grossen Länge, bis zu welcher meine Abhandlung bereits angewachsen ist, unterlassen und die Besprechung derselben auf eine andere Gelegenheit verschieben. Es sei mir nur noch gestattet, die Hauptresultate der mitgetheilten Arbeit in einige wenige Sätze zusammenzufassen.

1) Weder statische noch strömende Elektricität ist im Stande die chemischen Eigenschaften irgend eines Körpers zu verändern; es sind daher die Grundsätze der elektro-chemischen Theorie, so wie dieselben von Davy und Berzelius aufgestellt worden, unrichtig.

2) Die Veränderung, welche gewisse, unter dem Einflusse eines volta'schen Stromes stehende Metalle in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften zu erleiden scheinen, rührt von Substanzen her, die durch die Vermittelung des Stromes erzeugt und auf diesen metallischen Körpern abgesetzt werden.

---

*) Dieses gilt indessen nur, wenn, wie ich seither gefunden, die Intensität des Stromes gewisse Grenzen nicht überschreitet.

3) Die *Conditio sine qua non*, leicht oxydirbare Metalle gegen die Wirkung des in gewöhnlichem oder in Seewasser gelösten Sauerstoffes zu schützen, ist ein geschlossener voltaischer Kreis, einerseits bestehend aus dem zu schützenden Metalle und einem andern, leichter als dieses oxydirbaren metallischen Körper, andererseits aus einem Elektrolyten, der als Bestandtheil Wasserstoff enthält.

XX.

Ueber eine neue Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck.

Vom

Prof. v. KOBELL.

(Aus d. Gelehrten Anzeigen der K. Bayr. Acad. d. Wissensch. vom Verf. mitgetheilt.)

Die galvanische Kupferpräcipitation, welche für die Technik durch die Anwendungen von Jacobi schon so Vieles und Ausserordentliches geleistet hat, veranlasste mich zu Versuchen, welche meines Wissens bisher nicht gemacht worden sind, nämlich über ein gemaltes Bild oder eine Zeichnung in Tuschmanier eine Kupferplatte zu bilden, um diese dann abdrucken zu können. Es war wohl vorauszusehen, dass, wenn es gelänge, die Oberfläche der Farbe leitend zu machen, ein genauer Kupferüberzug sich bilden würde; die bedingte Art des Malens auf einer glatten Fläche, welche eine fette oder harzige Substanz erfordert, verhindert aber die Reaction einer leitenden Farbe, und das Ueberpinseln der Oberfläche mit Graphit oder ähnlichen Leitern ist nicht unbedingt anwendbar, ohne die zarteren Tinten und Nüancen des Bildes zu verderben. Ich versuchte daher ohne solche Mittel ein Bild, welches auf Silber gemalt war, mit Kupfer überlaufen zu lassen, indem es mir nur von der Zeit abzuhängen schien, dass nichtleitende Stellen, *von gut leitenden unterbrochen und umgeben*, sich überziehen würden, da der Kupferniederschlag krystallinisch ist und namentlich bei den gediegenen dehnbaren Metallen die Aggrega-

tion der Individuen in Blechen gern erfolgt, indem ihre
seralen Gestalten sich in dünnen Tafeln zu solchen zusam
setzen. Das Experiment entsprach meiner Erwartung, und Z
nungen mit Wachs, Firniss, chemischer Tinte etc. belegten
oft in sehr kurzer Zeit, ohne leitend gemacht worden zu
Ich konnte dabei nicht selten bemerken, wie mitten auf
die Unterlage vollkommen deckenden nicht leitenden F
Wärzchen von Kupfer anschossen, und wie durch Aggreg
Schnüre und Streifen solcher Wärzchen sich allmählig v
nigten. Da für den Zweck, eine zum Drucke hinlänglich
Platte zu erhalten, immer eine Zeit von 4—5 Tagen erfo
wird, so ist um so weniger nothwendig, eine Leitung der
ben anzubringen, da die feinen Nüancen oder die dünn
Schichten sich schon am zweiten Tage gewöhnlich vollst
überziehen und nur noch wenige Stellen frei bleiben, w
man dann zur Beschleunigung des Schliessens mit gut le
dem Graphit mittelst eines Pinsels bestreichen kann, da nun
Bild dadurch keinen Schaden mehr leidet. Vor diesem A
seln wird die Platte mit Fliesspapier getrocknet. —

§. Was die Art betrifft, wie das zu copirende Gemälde
zufertigen sei, so ist erforderlich, dass es auf eine blanke
von Silber oder Kupfer gemalt werde *). Das Malen
schieht in *einer* Farbe mit dem von den Porcellanmalern
brauchten, durch Verdunsten von Terpentinöl als Rück
bleibenden dickflüssigen Oele. Als Farbe kann ein sogen
tes Eisenroth gebraucht werden, wie es in der Porcellanm
rei angewendet wird. Eine gut angehende und schnell tr
nende Farbe erhält man auch mittelst einer Auflösung
Dammara-Harz in Terpentinöl, wozu Eisenroth, Mineralsch
oder dergleichen gemischt wird. Das Malen geschieht in
Art, dass die blanken Stellen des Metalls die höchsten Lic
die mehr oder weniger gedeckten die Schatten liefern. U
gens ist hohes Auftragen nicht nothwendig, *im Gegenthe*

*) Auf Kupfer kann man mit Kreide pausen und mit einer
lösung von Schwefelkalium (mit dem Maximum von Schwefel)
telst einer feinen Feder recht gut zeichnen. Die entstehe
schwarzen Striche können noch feucht abgewaschen werden
dennoch bleibt durch eine Art von Corrodirung die Zeichnun
dem Kupfer sichtbar.

ärter und feiner das Bild gemalt ist, um so besser giebt es die gebildete Kupferplatte wieder und um so schneller wird diese fertig. Die Farbe muss nach dem Trocknen auf der Unterlage gut haften, weil es sonst geschehen kann, dass sie mit einer dünnen Kupferschicht unterwächst, die nur mit Salpetersäure entfernt werden könnte.

Bei einigen Versuchen habe ich ameisensaures Silberoxyd unter die Farbe gemischt und die Platte sehr gelinde erwärmt. Es werden dadurch leitende Silberpuncte auf der Oberfläche frei, welche das Belegen beschleunigen; doch ist ein solcher Zusatz, wie gesagt, nicht nothwendig.

Was die Präcipitation des Kupfers betrifft, so kann man sich dazu des Apparates von Jacobi bedienen oder eines kupfernen Troges mit einem Pergamentrahmen, wie ihn Steinheil nach der Daniel'schen Methode construirt hat, oder des Apparates, welcher von Spencer beschrieben worden ist.

Die Anwendung des Jacobi'schen Apparates hat den Uebelstand, dass die Ränder der Platte bei andauernder Wirkung zu stark anwachsen und sich besonders an den Ecken dicke Wulste bilden, auch wird sie ohne öfteres Umwenden nicht gleich dick, und es erfordert eine gewisse Uebung, um Streifen und Vegetationen auf derselben zu vermeiden. Die Anwendung eines kupfernen Troges ist zwar bequem, bei öfterem Gebrauche belegt er sich aber so mit Kupfer, dass ein Wechseln des Bodens, der entstehenden Unebenheiten wegen, nothwendig wird; auch wird dabei mehr Kupfer gefällt, als nöthig ist. Ein Apparat, dessen ich mich mit gutem Erfolge bedient habe, besteht in einem Gefässe von Glas oder Porcellan mit ebenem Boden und zwei bis drei Zoll hohen Wänden. Auf den Boden dieses Gefässes wird eine Kupferplatte gelegt, an welcher ein anderthalb Zoll breites Blech zur Leitung unter einem rechten Winkel angenietet ist. Dieses Blech wird, den obersten Theil ausgenommen, mit Wachs isolirt.

Die Platte muss so gross sein, dass sie die bemalte, welche darauf gelegt wird, rings herum um einen halben Zoll ungefähr in der Fläche überragt. Ich habe früher das Leitungsblech an die bemalte Platte selbst angebracht, dadurch aber zu wulstige Ränder erhalten, welches durch die gemachte Abänderung vermieden wird. Ueber die Platten wird ein auf Füssen

von 1/4 Zoll Höhe ruhender mit Pergament überspannter R
men oder ein Tamburin gestellt, in welches eine amalgam
Zinkplatte gelegt wird, die man vom Pergament durch ein p
untergelegte Glasstäbchen getrennt hält. Um die Verbind
herzustellen, gebrauche ich eine mit einem Kupferstreifen v
anderthalb Zoll Breite verbundene Kupferplatte, welche et
kleiner ist als die Zinkplatte und auf diese gelegt wird. D
Streifen taucht entweder in eine Rinne mit Quecksilber, wel
auf dem mit der Unterlage verbundenen Bleche angebracht i
oder er wird durch eine Schraubenklammer mit diesem verbu
den. Die Anwendung von Quecksilber zur Verbindung e
heischt Vorsicht; denn wenn etwas davon auf die unterliegen
Kupferplatte fällt, was beim Ein- und Aushängen leicht g
schieht, so bildet sich ein Kupferamalgam und verdirbt d
Platte. — Man kann sich statt des breiten Verbindungsstreife
nicht mit gleichem Vortheile eines Drahtes bedienen, bei dess
Anwendung die Fällung merklich schwächer ist. Das Glasg
fäss füllt man bis zum Eintauchen des Rahmens mit einer co
centrirten Auflösung von Kupfervitriol und giesst einige Lin
hoch verdünnte Schwefelsäure auf die Zinkplatte. Um die F
lungsflüssigkeit zu nähren, hat man rings um die Kupferpla
Krystalle von Kupfervitriol zu legen. Ich wechselte auch d
Flüssigkeit von Zeit zu Zeit und ersetzte die ziemlich zerfre
sene Zinkplatte durch eine neue. Kleine Ansätze von Kup
an dem Pergament können weggekratzt werden, kommen
häufiger, so nimmt man einen neuen Rahmen. Uebrigens ka
man sich statt des Tamburins eines Troges von halb gebran
tem Thon bedienen, welcher Flüssigkeiten durchsickern las
doch geht dann die Fällung weit langsamer vor sich. I
habe auf die beschriebene Weise in Zeit von 4 — 6 Tag
Platten von 4 Zoll im Quadrat und über eine Linie dick oh
bedeutende Unebenheiten erhalten. Entstanden aber dergleiche
so nahm ich die Platte heraus, trocknete sie mit Fliesspapi
ab und feilte sie eben, worauf ich sie wieder fortwachsen li
Auch habe ich öfters einzelne Stellen mit Wachs gedeckt, u
andere tiefere zu gleicher Höhe wachsen zu lassen, und da
die Platte eben gefeilt. Es ist gut, die Platte in Beziehung d
Dicke am Rand von Zeit zu Zeit zu untersuchen und die dü
nere Seite durch Wechseln der Lage dahin zu bringen, wo d

cipitation stärker stattfindet. Eine constant gesättigte Kupfer-
ösung ist eine vorzügliche Bedingung zu einer schnellen
feinen Präcipitation. Luftblasen, die sich beim Einlegen
dem Bilde ansetzen können, entfernt man mit einem wei-
en Pinsel. Das ganze Verfahren erfordert nur im Anfange
ige Aufmerksamkeit, bis das Bild überzogen ist.

Wenn die verlangte Platte die gehörige Dicke hat, so feilt
n den Rand rings herum vollkommen ab, wo sich die beiden
atten gewöhnlich leicht von einander sondern. Man reinigt
n die erhaltene Kupferplatte durch Aether von den anhän-
nden Farbetheilen und sie ist zum Drucke fertig. Die Ab-
ücke sehen wie getuscht aus und es kommen sehr zarte
ne, welches beim Malen wohl zu berücksichtigen ist. Ich
aube, dass, den vorhandenen Proben zufolge, diese Methode
n so mehr die Aufmerksamkeit der Künstler verdiene, als je-
r ohne besondere Kenntnisse dadurch in den Stand gesetzt
, irgend eine Zeichnung oder ein Bild durch den Kupfer-
uck zu vervielfaltigen. Zudem kann, wie sich von selbst
rsteht, noch nachträglich in eine solche Platte radirt und gra-
rt werden, um Einzelnes nach Willkühr kräftiger geben zu
nnen. Die Kosten sind, wie aus dem Gesagten erhellt, un-
deutend. —

Prof. von Kobell zeigt einen Probedruck nach diesem
erfahren vor und eben so einige mittelst des Jacobi'schen
pparates erhaltene Copien sehr feiner Reliefs, indem er be-
erkt, dass er die Ausführung letzterer zunächst einer gnädi-
en, den Jacobi'schen Apparat genau beschreibenden Mittlei-
ng Sr. Kaiserlichen Hoheit des Herrn Herzogs von Leuch-
enberg zu verdanken habe, welche ihn weiter zu obigen Ver-
chen veranlasste.

Nachschrift.

Hr. Prof. v. Kobell hat die Güte gehabt, der vorstehenden
Abhandlung einige Abdrücke der von ihm durch galvanische
Kupferfällung erhaltenen Platten beizulegen, deren Anblick Jedem
e Ueberzeugung von der Wichtigkeit dieser neuen Anwendung
es Jacobi'schen Principes geben muss. Man erkennt sofort,
ass die Abdrücke vollkommen genaue Copien der Zeichnungen
is in die feinsten Nüancen sind; jeder Pinselstrich ist wieder-

gegeben, und mit Hülfe der Loupe sieht man, wie die
mit welcher die Originale aufgetragen waren, hie und da w
gleichförmig gehaftet hat, man erkennt selbst einzelne Kö
der mit dem Firniss verriebenen Farbe u. s. w. Ein ausge
neter Kunstkenner, welcher mit der Kupferstecherkunst pra
vertraut ist, äusserte sich über die ihm vorgelegten Abd
mit Beziehung auf eine verwandte Erfindung unter andern
folgt. „Es ist meine entschiedene Ueberzeugung, dass diese
Versuche einen bei Weitem höhern künstlerischen Werth
haben als die Daguerre'schen Bilder jemals *erlangen kö*
und wenn ich mir, auch ohne besondere Fortschritte i
Verfahren selbst, die Vervollkommnung hinzudenke, welche
Productionen dieser Art durch Hinzufügung der Radirnadel-
Grabstichel-Arbeit gegeben werden kann, so fühle ich mi
der Hoffnung berechtigt, sehr schöne Resultate für die
und ihre allgemeinere Verbreitung aus der neuen Erfi
hervorgehen zu sehen. Wenn das Daguerrotyp auch no
sehr vervollkommnet wird, so kann es doch schwerlich je
anderes produciren, als die mit höchster mechanischer Ge
keit gegebene Wiederholung eines dem wirklichen Dasein
lehnten Gegenstandes, dem aber Leben und Bewegung a
selbst wenn der Mangel der Farbe noch ersetzt werden
Der von dem schaffenden Geiste geleiteten Hand des Kü
lässt es zu thun nichts übrig, und die Erzeugnisse des Da
reotyps werden mithin den eigentlichen Charakter eines K
werkes nie erreichen können. Dagegen bietet diese neu
findung dem Künstler, ohne die Hindernisse eines schwie
Mechanismus besiegen zu müssen, das leichteste Mittel da
Eingebungen seiner Phantasie wie die Nachbildungen der
in der seiner Individualität unmittelbarst entsprechenden
zur Vervielfältigung zu bringen, ohne dass sie durch
Vervielfältigung oder Uebertragung irgend etwas von
Charakter verlieren, den er ihnen unmittelbar gegeben ha
Sache ist der höchsten Aufmerksamkeit werth u. s. w."

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt,
Platten genau nach dem beschriebenen Verfahren herzust
in einem der nächsten Hefte sollen die Resultate derselbe
Lesern des Journals zugleich mit dem Abdrucke einer d
erwartenden Platten vorgelegt werden. Erdma

XXI.

Ueber ein elektro-chemisches Verfahren, Silber und Messing zu vergolden.

Von

De la RIVE.

(Bibliothèque universelle de Genève, Februar 1840. S. 407.)

Bei Vergoldung des Messings und Silbers bedient man bekanntlich insgemein des Goldamalgames. Nach Auftragen selben wird das Quecksilber durch Hitze verflüchtiget, worauf Gold fest auf der Oberfläche haftet. Diese Vergoldung nachher einer mechanischen oder chemischen Wirkung erworfen, um ihr Glanz, mattes Aussehen oder Farbe, je dem es erforderlich ist, zu geben.

Man hat häufig den Versuch gemacht, sich bei der Verung mechanischer Verfahrungsarten zu bedienen, wobei man Quecksilber gebraucht, indem man nämlich Goldpulver oder r dünnes Blattgold anwendete. Auch Auflösungen des Goldes Aether hat man gebraucht. Endlich hat man den Versuch acht, Messing durch Eintauchen in Goldauflösungen, welche eutral als möglich waren, zu vergolden. Aber bei diesen fahrungsarten, vorzüglich der ersten, erhält man bei Wei- nicht so dauerhafte Vergoldungen wie bei Anwendung von cksilber.

Sobald ich nun anfing mich mit den Eigenschaften des ktrischen Stromes zu beschäftigen, schien mir dieses Agens Nutzen auf die Vergoldung der Metalle angewendet wer- und mit Vortheil das Quecksilber ersetzen zu können. ichlich gestattet das Quecksilber, indem es das Gold auflöst, Molecülen dieses Metalles allmählig in die metallische Ober- e einzudringen, auf der das Amalgam ausgebreitet ist, wenn durch die Wirkung der Hitze die Goldtheilchen isolirt, in- man die Quecksilbertheilchen verflüchtiget, während, wenn selbst sehr feines Goldpulver oder sehr dünnes Blattgold wendet, die Cohäsion des Metalles dem vollkommenen Ein- ngen widersteht, welches so nöthig ist, um die Vergoldung erhaft zu machen. Nun scheint mir aber der bei Anwen- ng von Quecksilber erhaltene Vortheil auch bei Anwendung elektrischen Stromes erhalten werden zu können. Wirklich

führt der elektrische Strom, indem er eine Goldauflösung zersetzt, das metallische Gold, Theilchen für Theilchen, a Metall, welches als negativer Pol dient, und kann so d vergolden, indem er bewirkt, dass das Gold in die Obe des Metalles eindringt.

Geleitet durch diese Ideen versuchte ich vor ungefähr sechs Jahren, den Strom einer starken Säule durch eine Lösung von Chlorgold streichen zu lassen, indem ich am po Pole einen Platindraht und am negativen Pole das zu v dende Metall anbrachte. Meine ersten Versuche waren glücklich. Ich konnte nur Platin auf diese Weise verg was von sehr geringem Nutzen war. Zwar war diese goldung sehr schön und die genauesten Kenner hielten d diese Weise vergoldete Platin für Gold. Messing und aber zu vergolden gelang mir nicht. Die chemische Wi der immer sehr sauren Goldauflösung auf diese Metalle lö selbst auf und hinderte das Gold, auf ihrer Oberfläche zu b

Ich hatte schon darauf Verzicht geleistet, diese Ver zu erweitern, als ich bei Combination zweier vor einigen J von Becquerel entdeckter Classen von interessanten Th chen, zu ihnen das Mittel gefunden zu haben glaubte, die mische Wirkung der elektrischen Ströme auf das Vergolden anzuwenden. Die erste Classe dieser Thatsachen ist die, w der Wirkung schwacher elektrischer Ströme begreift, um zu erlangen so wie die Bildung anderer Verbindungen zu b ken. Der zweite Classe begreift Thatsachen, die man bei wendung von Scheidewänden aus Blase oder Goldschläger chen, um die nach einander von demselben Strom durchlau Auflösungen zu trennen, beobachtete. Bekanntlich kann Strom auf diese Weise durchgehen, ohne dass sich die A sungen vermischen.

Es lässt sich leicht begreifen, wie die erste Kategorie Thatsachen mich darauf leitete, dass es besser sei, um das Theilchen für Theilchen, auf die zu vergoldende Fläche zutragen, schwache als starke Ströme anzuwenden. Die zu gestattete mir einen sehr grossen Nachtheil zu vermeiden, chen die Anwendung meines ersten Verfahrens veranlasste, dem ich bei diesem Verfahren die beiden Pole der Säu der Goldauflösung brachte, machte ich das zu vergold

ll zum negativen Pol und war genöthigt, einen Platin- oder drahl als positiven Pol anzuwenden, um die Reinheit meiner sung durch die Anwendung eines angreifbaren Metalles zu beeinträchtigen. Nun machte aber dieser Platin- oder draht mit dem Messing oder Silber, das ich am negativen anbrachte, ein Paar aus, in welchem diese letzteren Metalle elektrische Rolle spielten, entgegengesetzt derjenigen, zu her ich sie bestimmte, als ich sie an dem negativen Pole achte. Diess erleichterte die Wirkung der Säure der Goldsung, also eine Wirkung, welche auf alle Weise vermieden den musste. In der That führte dieselbe den doppelten theil herbei, dass sie den zu vergoldenden Gegenstand, m sie ihn angriff, veränderte und das Gold hinderte, darauf aften.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir auf folgende se, die oben angeführten Principien auf das Vergolden anenden. Ich brachte den zu vergoldenden Gegenstand, Silder Messing, in eine sehr verdünnte Goldauflösung, welche nem cylinderförmigen Sacke aus Goldschlägerhäutchen oder enthalten war. Ehe man sich des Sackes bedient, muss ihn mit Wasser anfüllen, um ihn gehörig anzufeuchten seine Theile ganz geschmeidig zu machen und um sich berzeugen, dass er auch nicht das kleinste Loch hat, durch hes die Flüssigkeit ausströmen könnte. Hat man die Goldsung in den Sack gegossen, so bringt man ihn in einen Wasser angefüllten Glasbecher, das mit einigen Tropfen efelsäure oder Salpetersäure angesäuert ist. In diese Aufg taucht man ein Zinkblech, dem man die Gestalt eines en Cylinders geben kann, welcher den cylinderförmigen umschliesst. Dieses Zinkblech steht durch einen Metallmit dem zu vergoldenden Gegenstande in Verbindung, und hat auf diese Weise ein Paar, in dem dieser Gegenstand Rolle des negativen Metalles spielt. Der schwache Strom, ben dieses Paar erzeugt, ist hinreichend, um die Goldaufng zu zersetzen. Das Gold begiebt sich zu dem in dieser sung befindlichen Metalle und das Zink löst sich in dem wenig angesäuerten Wasser auf, ohne dass sich wegen der ndewand aus Goldschlägerhäutchen die beiden Flüssigkeiten einander vermengen. In vielen Fällen habe ich auch das

angesäuerte Wasser in den Sack gebracht und die Goldauflösung ausserhalb desselben. Ein massiver Cylinder von Zink taucht dann in das angesäuerte Wasser und der zu vergoldende Gegenstand befindet sich auswendig in der Goldauflösung. Besonders habe ich auf diese Weise das Innere einer silbernen Schale vergoldet. Zuerst bringt man den mit der sauren Auflösung, in die das Zink eingetaucht ist, angefüllten Sack hinein, nachher füllt man den leeren Raum zwischen dem Sacke und dem Gefässe mit der Goldauflösung an und stellt endlich die metallische Verbindung zwischen dem Zink und dem zu vergoldenden Gefässe her.

Das so eben angegebene Verfahren wurde zum Vergolden von Silber und Messing in Anwendung gebracht. Die von mir angestellten Versuche, diese Art des Vergoldens auch auf das Eisen anzuwenden, sind bisher fruchtlos gewesen. Das Eisen wird, wenn es mit dem Zink ein Paar ausmacht, nicht negativ genug, dass das Phänomen gehörig erfolgen könnte*).

Es bleibt mir noch übrig, einige besondere Umstände und die verschiedenen Details der Ausführung anzugeben, auf die ich durch eine Beobachtung verbunden mit einigen theoretischen Ansichten geleitet wurde.

Zuerst vergoldete ich Messing- und Silberdraht und die Operation ging sehr gut vor sich. Nicht so gewiss war ich, ob mir auch Gegenstände von unregelmässigen Formen und deren Oberflächen Puncte darbieten, welche in verschiedenen Entfernungen von der umgebenden Haut gelegen sind, gelingen würden. Ich fürchtete, dass in diesem Falle der elektrische Strom, welcher gewöhnlich den kürzesten Weg einschlägt, das Gold nur auf die dem Zinke zunächst gelegenen Puncte der zu vergoldenden Oberfläche bringen würde und dass die Vergoldung nur theilweise und nicht gleichförmig verbreitet werden würde. Indessen trieb mich eine Betrachtung zur Ausdauer an. Ich

*) Um Eisen zu vergolden, brauchte man nur zuvor auf seiner Oberfläche den Absatz einer Silber- oder Kupferschicht zu bewirken, indem man es in die Auflösung eines dieser Metalle tauchte. Nachher könnte man es vergolden wie man das Silber oder das Kupfer vergoldet. Ich habe noch keinen Versuch dieser Art gemacht, zweifle aber nicht, dass er gelingen wird.

e in einer meiner ersten Abhandlungen über die Elektricität Gesetz aufgestellt, welches seitdem alle Physiker angenommen en und das beständig durch Thatsachen bestätigt worden ist, s nämlich der elektrische Strom um so leichter aus einer Flüskeit in ein Metall oder aus einem Metall in eine Flüssigkeit rgeht, als das Metall sich leichter von der Flüssigkeit chesch angreifen lässt. Nun lassen sich aber in dem vorliegenn Falle das in die verdünnte Goldauflösung eintauchende Silber n Messing leichter von der Flüssigkeit angreifen als das ld selbst. Es geht daraus hervor, dass, sobald der eingechte Theil nicht ganz vergoldet ist, der Strom diejenigen nte aufsucht, wo das zu vergoldende Metall noch unbedeckt , um sie zu durchlaufen und das Gold darauf abzusetzen, em es in dieselben eindringt, wie weit auch immer der Weg , den er in der Flüssigkeit zu durchlaufen hat. Der Versuch diese theoretische Vermuthung vollkommen bestätigt. Nicht n Platten, deren Puncte sich nicht alle wie die der Drähte gleicher Entfernung von der umgebenden Haut befanden, dern auch weit complicirtere Gegenstände, wie z. B. Caffelöffel, Uhrgehäuse u. s. w., nahmen die Vergoldung auf alle le ihrer eingetauchten Oberfläche an.

Um die Verbindung zwischen dem in die Goldauflösung getauchten zu vergoldenden Gegenstande und dem in die e Auflösung getauchten Zink herzustellen, bediene ich mich s feinen Silber- oder Platindrahtes, welcher einestheils vermittelst eines dicken Kupferdrahtes mit dem Stücke Zink in bindung steht und der an seinem andern Ende an einen ct des zu vergoldenden Gegenstandes befestiget ist. Diesen t muss man von Zeit zu Zeit verändern; denn wenn er immer elbe bliebe, so würde er nicht vergoldet werden. Es ist hinreichend, dass die metallische Berührung zwischen der rfläche des zu vergoldenden Gegenstandes und dem Drahte, cher mit dem Zink in Verbindung steht, in sehr geringer dehnung stattfindet, wenn der Strom entstehen und der Gestand vergoldet werden soll. Nichts ist daher leichter als en Punct zu verrücken.

Die saure Lösung, in welche das Zink taucht, muss ausordentlich verdünnt sein; denn je schwächer der Strom ist, o besser gelingt die Operation. Fünf oder sechs Tropfen

Säure in ein Glas mit Wasser von gewöhnlicher Grösse
bracht, reichen hin, um dieses Wasser gehörig anzusäuern.
habe bemerkt, dass es besser ist, bei Vergoldung des Si
Schwefelsäure anzuwenden, zum Wenigsten gelang es
so gut als mit Salpetersäure, und doch hat erstere den
theil, dass sie das Silber nicht schwärzt, wenn bei Verlä
rung der Operation ein wenig davon durch das Goldschlä
häutchen in die Goldauflösung übergeht. Die Salpetersäure
dagegen bei dem Vergolden von Messing oder Kupfer vorzuzie
erstens weil, wenn sie auch in die Goldauflösung übergeht
nur das bewirkt, dass sie die zu vergoldende Oberfläche b
reinigt, sodann weil ihre Wirkung auf das Zink einen S
von grösserer Intensität erzeugt. Weil nun eben bei einem
Zink und Messing bestehenden Plattenpaare die elektro-ch
sche Differenz zwischen den beiden Metallen geringer ist
bei einem aus Zink und Silber bestehenden Plattenpaare, s
es, damit das Messing völlig negativ sei, vortheilhaft, wenn
chemische Wirkung der Auflösung, in welcher das Zink
befindet, auf letzteres einen, wenn auch nicht der Menge
beträchtlicheren, zum Wenigsten doch hinsichtlich der Inte
oder Tension stärkeren Strom erzeugt. Nun übertrifft aber
Auflösung von Salpetersäure in dieser Hinsicht eine Auflö
von Schwefelsäure.

Es ist nicht nöthig, dem Zink eine grosse Oberfläch
geben. Man kann es, indem man es vermittelst eines Fa
schwebend erhält, mehr oder weniger eintauchen und es
ausbringen, wenn man bemerkt, dass der Strom stark g
ist. Die Stärke des Stromes beurtheilt man nach der M
des sich auf dem zu vergoldenden Gegenstande entwickel
Gases. Es muss sich davon so wenig als möglich entwic
denn eine zu starke Gasentwickelung hat den grossen N
theil, dass sie das Gold hindert, sich gehörig abzusetzen,
dass sie die Theilchen, wenn sie anfangen sich abzuse
wieder davon losmacht. Dieser Nachtheil ist vorzüglich
den scharfen Kanten und im Allgemeinen an den winkel
Partien der zu vergoldenden Gegenstände bemerklich.
Theile lassen sich gewöhnlich nicht so gut vergolden, als
von runder Gestalt. Man muss sie oft von Neuem vergol
indem man ausserordentlich schwache Ströme anwendet.

rke noch ausserdem, dass die Anwendung von destillirtem der des gewöhnlichen käuflichen Zinkes sehr vorzuziehen Das destillirte Zink giebt bei gleicher Oberfläche einen eren Strom; es ist daher nicht nöthig, ihm eine so grosse fläche zu geben. Es wird ferner durch die saure Auf- g, wie ich es vor zehn Jahren gezeigt habe, nur dann griffen, wenn die Säule geschlossen ist, weswegen es sich unnöthiger Weise abnutzt Ausserdem kann, wenn wenig Gold durch das Goldschlägerhäutchen in die saure ösung kommt, worein es eintaucht, ersteres leichter wieder entfernt werden. Bei Anwendung von käuflichem Zink sich in der sauren Auflösung, mit der es umgeben ist, wenig Goldpurpur, welcher wahrscheinlich von dem Zinn ührt, welches nichtdestillirtes Zink immer in geringer ge enthält. Uebrigens gelingt die Operation eben so gut gewöhnlichem als mit destillirtem Zink; der Vorzug, wel- man einem von beiden giebt, wird blos durch die Rück- auf Ersparung bestimmt, worüber nur eine vieljährige s entscheiden kann.

Die Oberfläche des zu vergoldenden Metalles kann polirt auch blos gereinigt werden. Im ersteren Falle erfolgt die oldung weit leichter. Sie zeigt schon nach der Operation Glanz, und man braucht sie blos mit feiner Leinwand und r zu reiben, um ihr allen den Glanz, dessen sie fähig ist, eben. Man braucht den Polirstahl nicht. Im zweiten Falle rt die Operation länger und die Vergoldung ist ganz der ch, die man beim Verflüchtigen des Quecksilbers aus dem lgame erhält, mit dem man die zu vergoldende Fläche be- hat. Man muss sie poliren, um sie glänzend zu machen, , man kann ihr dasselbe Aussehen geben, das man der ch Quecksilber bewirkten Vergoldung giebt. Vielleicht hat zweite Verfahren den Vortheil, eine dauerhaftere Vergol- zu geben. Uebrigens habe ich es bis jetzt nicht bemerken en, und wenn man einer von den beiden Verfahrungsarten Vorzug geben muss, so gebe ich ihn, sowohl hinsichtlich Wohlfeilheit als der Schnelligkeit, der Verfahrungsart, bei man die zu vergoldende Oberfläche gehörig polirt, ehe sie er Operation unterworfen wird.

Folgendes ist genau der Gang der Operationen, um die

Vergoldung zu bewirken. Ich befestige den zu vergolde Gegenstand an dem an das Zink angebrachten Metalldraht Silber oder Platin, feuchte diesen Gegenstand einen Augen in angesäuertem Wasser an, um von seiner Oberfläche, w polirt oder blos geschliffen ist, jede fremdartige Substanz, Staub, welcher darauf haftet, wegzunehmen. Ist der Gegen von Silber, so tauche ich ihn in mit Schwefelsäure angesäu Wasser, ist er dagegen von Messing, in mit Salpetersäure gesäuertes Wasser *). Nach diesem Bade tauche ich den genstand ganz, oder, wenn er zu gross ist, theilweise in Goldauflösung, lasse ihn darin eine oder zwei Minuten, ta ihn nachher von Neuem in angesäuertes Wasser und trockn mit feiner Leinwand, indem ich ihn etwas stark reibe. selbe Reihe von Operationen nehme ich nochmals vor, das im angesäuerten Wasser, das Eintauchen in die Goldauflös das zweite Bad in dem angesäuerten Wasser, nachher das ben mit Leinwand. Es ist hinreichend, diese Reihe von rationen zwei- oder dreimal zu wiederholen, wenn die zu goldende Oberfläche gehörig polirt und geglättet worden Man muss sie aber fünf- bis sechsmal wiederholen, wenn Oberfläche blos gereinigt wurde, ohne geglättet worden zu Ist der zu vergoldende Gegenstand zu gross, um ganz in Goldauflösung getaucht zu werden, so ist es besser, stat ständig denselben Theil einzutauchen, zwischen zwei Th zu wechseln, zuerst den einen einzutauchen, nachher den dern, den ersten wieder vorzunehmen, nachher den zweiten

---

*) Ich fand es vortheilhaft, ihn einen Augenblick mit ein dieselbe Auflösung tauchenden Zinke in diesem angesäuerten W in Berührung zu bringen. Die Entwickelung von Wasserst welche auf der zu vergoldenden Oberfläche vor sich geht, trägt bei, sie noch besser zu reinigen und sie geeigneter zu machen mit der Vergoldung zu bedecken. Es ist vortheilhaft, das Zink der Auflösung, in die der zu vergoldende Gegenstand taucht, ve telst eines mit derselben Auflösung angefüllten Sackes von Blase zusondern, damit das sich bildende Zinkoxyd die erstere nicht ändere. Wenn der Gegenstand vergoldet worden ist, so ist noch vortheilhaft, ihn beim Waschen in angesäuertem Wasser Zink in Berührung zu bringen. Die erfolgende Entwickelung Wasserstoffgas macht die Vergoldung lebhafter und erleichtert Absatz einer neuen Schicht, wenn man die Operation fortsetzen

ort. Auf diese Weise verschmelzen die Vergoldungen der en Theile weit besser mit einander, und man bemerkt ihre einigungspuncte nicht.

Die Farbe der Vergoldung scheint mir von mehreren Umden abzuhängen. Erstens von dem Gehalte des aufgelösten es. Sie ist um so röther, je mehr dieses Gold Kupfer ält. Sie ist auch bei vollkommen reinem Golde rother auf ung als auf Silber. Sie scheint mir auch dunkler zu sein, n die zu vergoldende Oberfläche vor der Operation blos gerei-, aber nicht polirt wurde. Diess hängt, wie ich glaube, da- ab, dass die Goldtheilchen, indem sie sich auf eine etwas bene und nicht vollkommen glatte Oberfläche absetzen, etwas en einander geneigt sind und ein Spielen des Lichtes erzeu-, ähnlich dem, welches im Innern eines vergoldeten Ge- s stattfindet, das heisst eine Reflection des Lichtes der lbeilchen gegen einander. Der Gehalt des Silbers hat auch die Farbe der Vergoldung Einfluss. Endlich schien es mir, , je mehr unter denselben Umständen die Goldauflösung ünnt ist, desto dunkler die Vergoldung sei. Man kann r alle diese Umstände dergestalt vereinigen, um bei der goldung die Nüance, welche man wünscht, zu erhalten. am Feuer vor der Operation gereinigte Silber nimmt eine nere Vergoldung an, als das blos polirte.

Endlich will ich noch erwähnen, dass ich beständig eine lichst neutrale Goldauflösung angewendet habe, welche der- alt mit destillirtem Wasser verdünnt war, dass in einem ikcentimeter Auflösung nur 5 Milligramme Gold enthalten en Ich habe bemerkt, dass mit dieser Auflösung die erste- Vergoldungen weit schneller und im Allgemeinen glänzen- ergestellt wurden. Wenn die Auflösung schon sehr ge- cht war, so ist es besser sie zu concentriren, als sie gänz- zu erschöpfen, um so mehr, weil sie endlich einen ziemlichen l Gold enthält, welches bei längerer Wirkung der Blase es Goldschlägerhäutchens, die beide als animalische Sub- zen reagiren, im metallischen Zustande niederfällt. Ich te 10 silberne Caffeelöffel mit 160 Cubikcentimeter Auf- g vergolden, welche folglich 800 Milligramme Gold ent- en. Die Auflösung war nach dieser Operation durchaus

nicht erschöpft, wie man an ihrer ziemlich gelblichen F
und an dem niederfallenden Goldpulver sehen konnte. N
man aber an, dass die Vergoldung dieser zehn Löffel
Gold der Auflösung erschöpft hätte, so machte diess 80 M
gramme Gold auf den Löffel, und rechnet man das Gramm
Gold zu 4 Franken, was ein ziemlich hoher Preis ist, so ma
diess 32 Centimen auf den Löffel. Hierzu muss man noch
Genauigkeit wegen die Kosten für die Bereitung der Gold
lösung rechnen, welche nicht sehr beträchtlich sind, so wie
noch geringeren, welche die Anwendung des Zinkes und
Säure verursacht, welche letztere zur Ansäuerung des Was
dient. Diese Kosten werden aber durch das in der Auflö
zurückbleibende Gold, das ich nicht berechnet habe, mehr
gedeckt. Kurz, mit Ausschluss der Arbeit scheinen mir
Kosten der Vergoldung jedes Löffels nicht 30 bis 40 Cent
übersteigen zu dürfen. Uebrigens will ich diese Rechnung
nicht für ganz richtig ausgeben. Die Praktiker allein kö
die Kosten des angegebenen Verfahrens genau bestimmen,
sie sich einige Zeit desselben bedient haben. Sie hangen
von der Dicke der Goldschicht ab, wie sich leicht begr
lässt. Auf den erwähnten zehn Löffeln war nur eine
dünne Schicht aufgetragen und sie hatten eine gelbgrüne N
ce, welche man gewöhnlich englische Goldfarbe nennt.
Vergoldung des Messinges schien mir noch weniger kostsp
als die des Silbers. Sie wird weit schneller bewirkt und
braucht keine so dicke Schicht Gold aufzutragen, um die
gemessene Farbe zu erhalten.

Man muss auch das Gold sammeln, welches an der L
wand haften bleibt, mit der man jedesmal die zu vergolde
Gegenstände abtrocknet, wenn man sie aus der Auflösung
ausnimmt, so wie das, womit die Oberfläche der Blase oder
Goldschlägerhäutchens bedeckt ist, wenn dieselben einige
zum Vergolden gedient haben. Es ist besser, die Blase
das Goldschlägerhäutchen öfter zu erneuern, und man
leicht das Gold aus denen, welche nicht mehr dazu gebra
werden, erhalten, indem man sie mit der Leinwand, die
gleichfalls dabei gebraucht hatte, verbrennt.

Die verschiedenen nach diesem Verfahren vergoldeten
genstände sind silberne Drähte, Platten und Caffee-Löffel, m

gene Uhrgehäuse. Es ist mir selbst gelungen, einige Uhr-
er zu vergolden; die Enden der Zähne vergolden sich gut,
erhielten aber nicht die von den Uhrmachern gewünschte
be, welche sich begnügen, ihre messingenen Räder zu po-
n, ohne sie zu vergolden. Ich glaube, dass jeder Gegen-
d aus Messing oder aus Silber, welches auch seine Form
nach diesem Verfahren vergoldet werden kann. Man kann
ist eine Oberfläche theilweise vergolden, entweder indem man
Theile, welche man nicht vergolden will, mit Wachs bedeckt,
indem man die Goldauflösung auf die zu vergoldenden Theile
einem Pinsel aufträgt. Man kann auch durch die Vergoldung
diese Weise Züge hervorbringen, deren Umrisse Buchstaben
Figuren bilden. Auf diese Weise wurde auch bis oben
uf das Innere eines Kelches vergoldet, dessen ausgeschnit-
Ränder nicht gestatteten, ihn ganz anzufüllen.

Es bleibt mir nur noch ein Wunsch übrig, nämlich der,
das angegebene Verfahren sich durch die Erfahrung und
ls als sehr anwendbar bewähren, dass die erhaltenen
oldungen dauerhaft sein und die Probe, sowohl des Ge-
ches als der Zeit, aushalten mögen. Ich habe allen Grund
offen, dass diess der Fall sein wird, weil diese Vergol-
en das stärkste Reiben aushalten. Indessen möchte es zu
hig sein, es zu behaupten. Ich kann jedoch ohne Furcht,
eine Blösse dadurch zu geben, versichern, dass die Aus-
g des Verfahrens so leicht, so einfach, so wenig kostspielig
dass jeder Fabricant, jeder Handwerker selbst vergolden
oder die Vergoldung durch irgend eine Person, die sein
rauen besitzt, machen lassen kann, ohne etwas anderes als
Glasbecher, ein wenig Zink, einige Säcke von Blase,
efelsaure und eine Goldauflösung nöthig zu haben, welche
selbst bereiten oder sie bei den Fabricanten chemischer Pro-
bereiten lassen kann. Auf jeden Fall aber bin ich, wenn
ckanntmachung dieses Verfahrens die Folge hat, die An-
ung der Vergoldung durch Quecksilber, wenn auch nicht
zu beseitigen, doch wenigstens zu vermindern, da dieselbe
die Gesundheit der Arbeiter so gefährlich ist, mehr als ent-
digt für die beträchtliche Zeit, welche ich diesen Untersu-
gen gewidmet habe.

Pol einer Säule diente, und den positiven Pol derselben [illegible] tauchte. Dieser Uebelstand ist die Auflösung des zu ve[illegible] denden Metalles in der Goldlösung und ferner die Oxyd[illegible] oder Chlorung seiner Oberfläche.

Das Gold ist in einer Auflösung entweder als Chlorür [illegible] als Oxyd enthalten. Wenn man ein Stück Messing, K[illegible] oder von einem andern Metall in dieselbe taucht, um [illegible] vergolden, so wird das Goldoxyd oder Goldchlorür zer[illegible] das zu vergoldende Metall verbindet sich mit dem Sa[illegible] oder dem Chlor, seine Oberfläche wird daher angegr[illegible] was sie weniger geeignet zur Annahme der Vergoldung [illegible] und bewirkt, dass diese Vergoldung weniger rein ist und [illegible] scheint, wegen seiner Mischung mit den gebildeten Oxyde[illegible] Chlorüre. Bei dem elektro-chemischen Verfahren ist der [illegible] gang ein anderer. Der elektrische Strom zersetzt das G[illegible] chlorür und das Wasser, worin es aufgelöst ist, er führt [illegible] Chlor und den Sauerstoff aus dem von der Blase umschlo[illegible] nen Bereiche zu dem in eine andere Flüssigkeit getau[illegible] Zink hin. Das Zinkoxyd und Zinkchlorür lösen sich in [illegible] ser letzteren Flüssigkeit auf, welche sich mit der Goldauflö[illegible] durchaus nicht vermengen kann. Letztere bleibt daher [illegible] rein und unverändert. Andererseits begeben sich das Gold [illegible] der Wasserstoff zu dem zu vergoldenden Metalle, dessen O[illegible] fläche auf diese Weise durch die Wirkung des Wasserst[illegible] vollkommen gereinigt wird und bereit ist das Gold aufzu[illegible] men, welches zu ihm im reinsten metallischen Zustande ko[illegible] denn der Wasserstoff hat ihm, wenn ihm noch einige Sp[illegible] davon blieben, allen Sauerstoff und alles Chlor entzogen, [illegible] denen es noch hätte verbunden sein können. Die grö[illegible] Gleichförmigkeit der Vergoldung, welche das elektro-chemi[illegible] Verfahren darzubieten scheint, rührt davon her, dass der ele[illegible] sche Strom, wie ich bereits gezeigt habe, die fortgeführten G[illegible] theilchen an allen Stellen absetzt, wo das Metall blossliegt, [illegible] es keine einzige mehr giebt, die nicht von dem Goldhäut[illegible] bedeckt ist.

Die Möglichkeit in der Kälte zu operiren hat ausserdem, [illegible] das Verfahren leichter, schneller und weniger kostsp[illegible] macht, auch noch den Vortheil, dass sie gestattet stel[illegible] weise zu vergolden und einfache Goldzüge auf die zu ve[illegible]

, wodurch das Gold metallisch und vollständig niederfällt, man dann nach dem Auswaschen wieder in Goldchlorid ver- delt. Man kann darin das Alkali auch mit Salzsäure sättigen hierauf das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul ausfällen."

Durch eine andere Ideenverbindung geleitet, gelangte ich erseits zu dem angegebenen Verfahren, welches einige nlichkeit mit dem eben beschriebenen hat, aber in mehreren cten, besonders in folgenden, sich davon unterscheidet:

1) Die Principien, worauf mein Verfahren beruht, sind physikalische, sie hängen alle von den Eigenschaften elek- cher Ströme ab. Das andere Verfahren ist seinem Wesen ch ein chemisches. Ich nenne daher das eine das elektro- mische, das andere das chemische Verfahren.

2) Das chemische Verfahren erfordert die Anwendung doppeltkohlensaurem Kali und eine mehr oder weniger weitläufige chemische Bereitung. Bei dem elektro-chemischen rfahren wird die Goldauflösung unmittelbar angewendet, ohne andere Bereitung als einen mehr oder minder beträchtlichen tz von Wasser.

3) Die Temperatur der Flüssigkeit, in welche die zu ver- denden Gegenstände tauchen, muss bei dem chemischen Ver- en sehr hoch sein. Bei dem elektro-chemischen Verfahren irt man in der Kälte, was sowohl hinsichtlich des Kosten- tes vortheilhaft ist, als auch darum, weil bei zu vergol- den zarten Gegenständen keine Verunstaltung stattfinden kann.

Die angegebenen Unterschiede würden an und für sich t nicht von der Art sein, dass sie einer dieser Verfahrungs- vor der andern den Vorzug gäben, wenn nicht die Er- ung bereits darüber entschieden hätte, dass das elektro- nische Verfahren hinsichtlich der Resultate wesentlich besser Wirklich habe ich gehört, dass das chemische Verfahren n zu Genf versucht und wieder aufgegeben worden ist, die dadurch bewirkte Vergoldung nicht glänzend und im- etwas matt ist. Ferner scheint sie nicht gleichförmig zu . Das darf auch nicht wundern, denn das Verfahren zeigte elben Uebelstand, wie das, welches ich vor 15 Jahren, nur einem etwas geringeren Grade, auffand, als ich in dieselbe auflösung den zu vergoldenden Gegenstand, der als negativer

Theile nicht oder schlecht vergoldet werden, weil der das Gold in Auflösung haltenden Säure angegriffen

---

XXII.

Ueber das Fluor.

Von

G. J. KNOX.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. März 1840. S. 192

1) Ueber die Isolirung des Fluors.

In einer über die Isolirung des Fluors von Th. Knox und mir der königl. irländischen Akademie im 1836 *) überreichten Abhandlung bewiesen wir, da Fluor in einem isolirten Zustande erhalten hätten, indes seine Wirkung auf Wismuth, Palladium und Gold Da wir aber wegen unserer Art zu experimentiren ausser waren zu bestimmen, welches die Natur des Fluors bei wöhnlicher Temperatur sei, d. h. ob es fest, flüssig gasförmig sei, so glaubten wir durch die Wirkung der tricität auf das Fluor uns darüber belehren zu können, wir als positive Elektrode irgend eine Substanz gebra mit der dieser kräftige Körper keine chemische Ver eingänge.

Da seit der Erscheinung unserer Abhandlung sich N mit diesem Gegenstande beschäftigt hatte, so betrachtete endliche Lösung dieser Aufgabe als eine mir obliegende Aus diesem Grunde stellte ich folgende Versuche an:

Ein Stöpsel von Flussspath erhielt die angemessene dass er in die Oeffnung eines der in unserer vorigen Abha beschriebenen Gefässe von Flussspath passte. Der Th Stöpsels, welcher sich innerhalb des Gefässes befand, h Gestalt eines Halbkegels, dessen Spitze fast bis auf den des Gefässes reichte. Durch den Stöpsel wurden drei Löcher senkrecht gebohrt, von denen eins durch den

---

*) S. dieses Journal B. IX. S. 119.

el der Länge nach lief, die andern beiden sich blos durch ritten Theil desselben erstreckten. In das erste wurde latindraht hineingebracht, um als negative Elektrode zu . In eins der zwei kleinen Löcher wurde ein dünner draht gefügt, welcher um ein zur positiven Elektrode mtes Stück Holzkohle befestigt war. In das andere Loch e ich Goldblatt, Lakmus oder irgend eine andere Substanz, die ich die Wirkung des Gases zu versuchen wünschte. dieser Einrichtung wurde das Gefäss von Flussspath unge- bis zur Hälfte mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure ange- von deren chemischer Reinheit ich mich vorher überzeugt . Der Platindraht, welcher die negative Elektrode bildete, e ein wenig höher als die über dem Boden befindliche e des Stöpsels angebracht, um den Wasserstoffblasen zu ge- n, durch das Loch im Stöpsel aufzusteigen, statt sich mit Fluor im Gefässe zu vermischen. Die Drähte wurden dar- mit den Polen einer constant wirkenden Batterie von sechzig Platten in Berührung gebracht und die Wirkung zwei en lang fortgesetzt. Am Ende dieser Zeit war das Lak- gerothet und auf das Gold keine Reaction erfolgt, es hatte aber eine grosse Menge von Eisensubfluorid gebildet.

Bei dem nächsten Versuche bediente ich mich eines Stückes kohle, aus dem das Eisen durch Sieden in Salpetersäure rnt worden war. Bei diesem Versuche bildete sich kein nsubfluorid, aber das Gefäss enthielt Fluorsiliciumgas.

Bei einem dritten Versuche wurde ein Stück Holzkohle wendet, welche zuvor von allen metallischen Unreinigkeiten it worden war, so wie auch vom Silicium, indem sie zu- in reiner Salpetersäure und nachher in Fluorwasserstoff- bis zum Sieden erhitzt wurde. Als ich diese gereinigte kohle als positive Elektrode gebrauchte, erhielt ich keine ittelbare Wirkung auf das Lakmuspapier. Nach einer zwei- digen Wirkung aber war es vollkommen gebleicht, während Gold keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Dass das hen nicht von der Wirkung des Dampfes der Fluorwas- offsäure herrührte, ergab sich, als Lakmuspapier mehrere den in dem Halse einer Platinretorte, aus der Fluorwas- offsäure überdestillirte, gelassen wurde.

Die Batterie blieb jetzt funfzehn Stunden lang in Wirk-

samkeit, und als nach Verlauf dieser Zeit das Gefäss unter wurde, so war das Lakmus verschwunden und das Gold hatte eine starke Reaction erlitten, indem es eine dunkelbra Farbe angenommen und sich in Kügelchen geballt hatte, wäre es der Hitze ausgesetzt gewesen. Der Platindraht e eine Reaction an denjenigen Theilen, wo er mit der Holzko in Berührung gewesen war, sonst aber nicht.

Wenn der die positive Elektrode bildende Platind durch den Stöpsel bis auf den Boden des Gefässes ging, s der Wasserstoff, statt durch das Loch im Stöpsel zu s gen wie im ersteren Falle, in den Recipienten, wo er bei A näherung eines Lichtes explodirte, woraus sich ergab, das ohne Vermittelung der Hitze mit dem Fluor nicht in Verbind tritt. Die Anwesenheit des Dampfes von Fluorwasserstoffsä in dem Gefässe hinderte mich, durch andere Versuche zu stimmen, in wie weit Fluor das Verbrennen unterhalte.

Um die Farbe des Gases zu bestimmen, wurde ein d ersteren ähnlicher Stöpsel von Flussspath so eingerichtet, d er in einen der früher beschriebenen durchsichtigen Re pienten von Flussspath passte. Das sich entwickelnde G erschien in dem Recipienten farblos.

Da wegen der Anwesenheit des Dampfes von Fluorw serstoffsäure die Wirkung des Gases auf Glas nicht bestim werden konnte, so schmolz ich Fluorblei in einer gekrümm Röhre von deutschem Glase (wie es bei der organischen A lyse gebraucht wird). Der mit der Holzkohle verbundene Dr wurde durch einen in dem einen Ende der Röhre befindlic Korkstöpsel gebracht, der andere Platindraht wurde blos in d geschmolzene Fluorid getaucht. Als die Drähte mit der Batt verbunden waren, begann eine starke elektrolytische Wirku es entwickelten sich mit Schnelligkeit an der Oberfläche Holzkohle Gasblasen, die, sobald sie auf die Oberfläche geschmolzenen Fluorbleies gekommen waren, augenblicklich das Glas wirkten. Das Lakmuspapier wurde nicht gebleic auch erfolgte keine Reaction auf das Goldblatt oder den P tindraht. Es bleibt noch zu beweisen übrig, ob das Fluor vollkommen trocknes Glas wirkt.

Schluss. Das Fluor, in einem isolirten Zustande erhalt ist also ein farbloses Gas, das in jeder Hinsicht denen des Chl

ioge Eigenschaften besitzt, indem es wie dieses eine starke rwandtschaft zum Wasserstoffe und zu Metallen hat, ihm r an negativ-elektrischer Stärke nachsteht.

2) Ueber eine Verbindung von Fluor und Selen.

Wenn der Dampf von Selen über geschmolzenes Fluorblei dem Platinapparate geleitet wird, den ich beim Darstellen Fluorkohlenstoff und Fluorcyan gebrauchte, so bildet sich ienblei, und Krystalle, an Gestalt denen des Fluorkohlenstoffes hlich, werden in dem kalten Recipienten verdichtet. Diese ysta le sind in starker Fluorwasserstoffsäure löslich. Sie wer- n bei einer hohen Temperatur unverändert sublimirt. Sie rden durch Wasser oder Säuren sogleich zersetzt, hinsicht- welcher Eigenschaft sie mit dem Fluorschwefel und Fluor- osphor Aehnlichkeit haben.

XXIII.

Ueber die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann.

Von

KARL KARMARSCH.

(Im Auszuge aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins f. d. Königr. Hannover. 20. Lieferung.)

Ein Mittel zur Auflösung des käuflichen Berlinerblaues in em unverandertem Zustande, d. h. mit Beibehaltung seiner önen blauen Farbe, war bisher nicht bekannt *). Im April 37 haben indessen H. Stephen und E. Nash in London Patent für gewisse Verbesserungen in der Bereitung des linerblaues genommen, worunter ein neues und sehr inter- antes Verfahren vorkommt, welches den genannten Zweck kommen erfüllt. Die Angabe der Erfinder lautet folgender- assen:

*) Die hin und wieder gegebenen Vorschriften zur Bereitung r solchen Auflösung liefern das angebliche Resultat, wie der f. nachweist, nicht. D. Red.

„Man übergiesst das im Handel vorkommende Berli in einem irdenen Gefässe mit Salzsäure dergestalt, dass derselben ganz bedeckt ist. Auch Schwefelsäure kann wendet werden; nur muss man diese, nachdem das Berli durch Vermischung mit der Säure weiss geworden ist, Zusatz eines gleichen Volumens Wasser verdünnen. das Blau 24 bis 48 Stunden lang mit der Saure gestande setzt man der Masse eine grosse Menge Wasser zu, rü um, wartet bis die Farbe zu Boden gefallen ist, zieht di Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und wiederholt auf Weise mit frischem Wasser das Auswaschen so lange, Waschflüssigkeit beim probeweisen Zusatze einer kleinen von aufgelöstem blausaurem Eisenkali nicht mehr blau wird, also keinen Eisengehalt mehr zeigt. Man bringt behandelte Blau auf ein Filter, wo man es gänzlich ab lässt."

„Um dasselbe aufzulösen, versetzt man es mit *Kle* (Sauerkleesäure, Oxalsäure), reibt es damit gut zusamme fügt nach und nach kaltes (am besten destillirtes) Was bis eine Auflösung von dem erforderlichen Grade der V nung entstanden ist. Zur Darstellung einer concentrirten linerblau-Auflösung wird gewöhnlich so viel Kleesäure dert, als dem sechsten Theile des Gewichtes des Berliner (letzteres trocken und vor der Behandlung mit Säure gen) gleich ist. Will man eine verdünnte Auflösung hab muss man mehr Kleesäure anwenden."

„Berlinerblau, welches nicht durch Ausziehung mit vorbereitet worden ist, bedarf viel mehr Kleesäure, um löst zu werden, nämlich das Doppelte oder Dreifache eigenen Gewichtes; und selbst dann setzt es sich aus der lösung beim ruhigen Stehen wieder zu Boden, was nic Fall ist, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure auf di angezeigte Weise angewendet hat."

„Um aus der Berlinerblau-Auflösung eine Schreibti bereiten, welche durch chemische Mittel nicht ganz v wird, kocht man gleiche Theile Pottasche und Schellac Wasser, bis sich der Schellack ganz oder grösstentheils gelöst hat, reibt diese Flüssigkeit mit etwas Lampenso

men und vermischt sie endlich mit einer angemessenen e der obigen Berlinerblau-Auflösung."

Die im Vorstehenden beschriebene Methode, das Berliner- aufzulösen, bietet in rein chemischer wie in technischer cht ein grosses Interesse dar. In letzterer Beziehung fällt Gedanke zuerst auf eine Anwendung dieser Auflösung zum n der Stoffe aus Wolle, Baumwolle etc.; aber es ist erst ein Mittel ausfindig zu machen, wodurch die Farbe auf in der blauen Flüssigkeit behandelten Zeugen befestigt , so dass sie sich nicht mit Wasser wieder auswaschen Zum Färben (Anstreichen) der blauen Taffet- und Blu- Papiere taugt die Auflösung sehr gut, wenn man sie, h andern zu diesem Zwecke gebrauchten Farben, mit mi versetzt. Als Schreibtinte gebraucht, fliesst die Berli- au-Auflösung (mit oder ohne Gummi-Zusatz) vollkommen t und gut aus der Feder und giebt eine feurig blaue e, wenn man sie so weit durch Wasserzusatz verdünnt dass sie nicht zu blass ist und doch in den dicken Stri- keinen Kupferschimmer beim Eintrocknen annimmt. Allein blaue Tinte wird natürlich durch Alkalien zerstört. Bei graphischen Arbeiten, wo es auf die Fähigkeit der Tinte, Alkalien zu widerstehen, nicht ankommt, wird man sie ens vollkommen brauchbar finden. Als blaue Saftfarbe Illuminiren kann sie ebenfalls sehr gut dienen.

Ueber die Menge von Kleesäure, welche zur Auflösung Berlinerblaues erfordert wird, so wie über das Verhalten Auflösung und des in ihr befindlichen kleesauren Berliner- , enthalten die Angaben der Erfinder theils sehr unvoll- ige Nachrichten, theils gar nichts. Es schien mir inter- t, diese Puncte durch einige Versuche etwas mehr in das zu setzen und zugleich zu ermitteln, ob und in wiefern vorläufige Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure lich unerläßlich sei.

Die Erfinder scheinen anzunehmen, dass die eben genann- zwei Säuren dem käuflichen Blau einen bedeutenden Theil in ihm enthaltenen Eisenoxyds entziehen müssten. Für Ansicht schien sich, nach dem, was in der Chemie über Berlinerblau bekannt ist, wenig Wahrscheinlichkeit darzu- n. Dagegen ist offenbar, dass die Ausziehung mit Salz-

säure oder Schwefelsäure von wesentlichem Nutzen sein w
wenn man etwa eigentliches *Berlinerblau* und nicht *Pa*
blau anwendet, nämlich zur Entfernung der in ersterem b
lichen Thonerde. Man kann aus der Patent-Beschreibung
ersehen, ob die Erfinder die eine oder die andere Art der
lichen Farbe angewendet haben. Jedenfalls würde es seh
zweckmässig sein, Berlinerblau zu gebrauchen, wenn ma
dem (zwar theurern aber viel farbereichern) Pariserblau
vorläufige Behandlung mit Säure ersparen könnte. Es is
kannt, dass, wenn diese Farben mit einer nicht vollständig
dirten Eisen-Auflösung bereitet und nach der Fällung er
der Luft völlig blau geworden sind, sich in ihnen eine ge
Menge des sogenannten *basischen Berlinerblaues* befindet,
ches einen Ueberschuss von Eisenoxyd enthält. Diesen le
ren wegzuschaffen konnte vielleicht eine wesentliche Bedin
der Auflöslichkeit sein, wodurch die Ausziehung mit Salz
oder Schwefelsäure gerechtfertigt würde. Ich überzeugte
jedoch durch den Versuch, dass käufliches Berlinerblau
Pariserblau bei dieser Behandlung nur eine sehr wenig e
haltige Flüssigkeit lieferte, und beschränkte daher meine
genden Versuche zunächst auf die Anwendung von ganz
nem *Pariserblau*, welches im käuflichen Zustande verbr
wurde, ohne weder mit Salzsäure noch mit Schwefelsäu
Berührung gesetzt zu werden.

Als ich 6 Loth Pariserblau, zu feinem Pulver ger
mit 1 Loth krystallisirter Kleesäure innig vermengte, 2 P
destillirtes Wasser unter fortgesetztem Reiben hinzufügte
die Mischung dann 24 Stunden lang stehen liess, verwa
sich dieselbe in eine Art von dickem Sirup. Dieser, mit 2 P
Wasser ferner verdünnt, gab eine scheinbar ziemlich vol
mene Auflösung, welche jedoch, als sie durch Druckpapie
trirt wurde, einen beträchtlichen unaufgelösten Rückstand
dem Filter liess. Das Durchgelaufene war eine tiefblaue
sigkeit, welche, um als hellblaue Schreibtinte brauchbar zu
noch mit ziemlich viel Wasser vermischt werden musste.
auf dem Papier-Filter gebliebene dicke Brei hatte die E
schaft, sich in einer grösseren Wassermenge zu einer
kelblauen Flüssigkeit aufzulösen, welche, ohne einen R
stand zu lassen, durch Papier filtrirt werden konnte. Es

s zu schliessen, dass die Auflösung nur wegen Mangel Wasser nicht gleich anfangs vollständig stattgefunden hatte. Um zunächst etwas genauer zu finden, in welcher Menge Pariserblau von Wasser aufgelöst werde, wenn man diese Verbindung mit einem grössern oder geringern Antheile äure anwendet, bereitete ich folgende fünf Mischungen:

I. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
II. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 128 Th. Wass.
III. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
IV. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 64 Th. Wass.
V. 8 Thl. Pariserblau, 16 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.

Das fein gepulverte Pariserblau wurde mit der Kleesäure n Zusammenreiben genau vermengt, dann das Wasser unortwährendem Reiben portionenweise zugesetzt. Nachdem diese Mischungen 24 Stunden, unter öfterem Umrühren, nden hatten, filtrirte ich sie durch doppeltes Druckpapier. dem Filter blieb von No. III nur ein dünner blauer Ueg, dagegen von den übrigen Proben mehr oder weniger dicken Schlammes, der sich in grösserer Wassermenge he gänzlich auflösen liess. Besonders bedeutend war die ge dieses Rückstandes von den Proben No. I, II und V, hon namentlich bei No. V die Flüssigkeit vor dem Filtri- eine fast vollkommene Auflösung zu sein schien. Es war diesem Umstande zu schliessen, dass die Abscheidung eines les Berlinerblau erst während der Zeit, die über dem Fil- n verfloss, stattgefunden hatte. Diese Annahme bestätigte durch das Verhalten der durch das Filter gegangenen igkeiten. Nachdem nämlich alle diese Flüssigkeiten drei e lang in Ruhe gestanden hatten, wurden sie auf's Neue h doppeltes Druckpapier filtrirt, und nun gingen nur No. I III fast ohne Rückstand und mit tiefblauer Farbe durch; II, IV und V aber setzten auf dem Filter von Neuem eine tende Menge sirupartigen Schlammes ab, welcher im äusen Grade langsam filtrirte, wobei das Durchlaufende mehr lau war und allmählig immer blässer wurde. Von allen filtrirten Flüssigkeiten wurden genau abgewogene Mengen er Wärme abgedampft und der trockene Rückstand wieder gen. Dabei waren die Resultate in mehreren Hinsichten verschieden. N. I, II, III und IV wurden durch die Con-

centration sirupartig und trockneten endlich zu einer erda nicht krystallinischen, in Wasser wieder auflöslichen Mas welche bei No. I dunkelblau mit starkem Kupferschimmer, feinem Pariserblau, bei No. II, III und IV schmuzigbla vielen weissen Theilchen (ausgeschiedener Kleesäure) ver war. In der Auflösung No. V dagegen schlug sich, kaum bis auf die Hälfte verdampft war, alles Blau in Pulvergestalt nieder, während die über dem Bodensatz hende Flüssigkeit farblos erschien, und nachdem ein The letzteren abgegossen war, schoss bei weiterem Abda Kleesäure in grossen blaugefärbten Krystallnadeln an. A Wand der Abdampfschale zeigten sich in der daselbst setzten unkrystallisirten Kruste von Kleesäure viele brau Flecken eines Eisenoxydsalzes, die Säure hatte mithin oxyd aus dem Berlinerblau ausgezogen. Diess ergab sich deutlicher dadurch, dass bei dem höchst langsam fortsch den Abtropfen des auf dem Filter gebliebenen Schlamme letzt blos eine grünlichgelbe, stark saure und eisen Flüssigkeit durchging. Tausend Gewichttheile der vier genannten Auflösungen hinterliessen folgende Mengen nen Rückstandes:

No. I.	13 Theile.
No. II.	$15\frac{1}{4}$ „
No. III.	$7\frac{7}{8}$ „
No. IV.	22 „

Nimmt man an (was in Ermanglung eines sichrern A punctes erlaubt sein mag), dass in den zwei Mal filtrirte lösungen das Verhältniss zwischen Wasser und Kleesäur das nämliche gewesen sei, wie bei der Bereitung der Flüssigkeiten (No. I und III = 256: 1; No. II = 12 No. IV = 64: 1), und berechnet man in den Abdamp Rückständen (wegen der angewendeten Wärme) die Kl im verwitterten Zustande, wo ihre Krystalle $28\frac{1}{2}$ Procent ser verloren haben: so ergiebt sich für die der Abda unterworfenen Flüssigkeiten folgende Zusammensetzung i Theilen:

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
Wasser	985,90 —	982,56 —	991,02 —	973,67
Kryst. Kleesäure	3,85 —	7,68 —	3,87 —	15,21
Pariserblau	10,25 —	9,76 —	5,11 —	11,12
	1000	1000	1000	1000.

Können nun gleich, wie schon bemerkt, diese Zahlen nicht als völlig zuverlässig gelten *), so lehren sie doch: 1) dass die grösste Menge von Pariserblau, welche die Kleesäure in diesen Versuchen bleibend aufgelöst hatte, nahe das Dreifache der krystallisirten Säure und nicht viel über 1 Procent des Wassers betrug (No. I). — 2) Dass eine grössere Säuremenge (eine concentrirtere Auflösung von Kleesäure) nichts oder sehr wenig dazu beiträgt, die Quantität des aufgelösten Pariserblaues zu vermehren (No. II und IV), wobei schon die sichtbare Ausscheidung der Säure in dem Abdampfungs-Rückstande den Beweis liefert, dass ein grosser Theil Kleesäure als blosse Beimengung vorhanden, d. h. nicht mit dem Pariserblau in Verbindung getreten war. — 3) Dass die Auflösung Nr. III darum ärmer an blauem Farbstoffe war als No. I, weil jener, als sie bereitet wurde, zu wenig Pariserblau vorhanden gewesen war.

Um nun ferner zu ermitteln, ob es nicht durch Abände-

---

*) Die Flüssigkeit No. III, welche von allen am wenigsten Rückstand in den beiden Filtrationen gelassen, hätte, nach dem angewendeten Verhältnisse der Materialien, bestehen müssen aus 988,42 Wasser, 3,86 kryst. Kleesäure, 7,72 Pariserblau. Es würde hieraus folgen, dass 2,61 des letztern, oder der dritte Theil, sich abgeschieden habe, wenn nicht mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen wäre, dass die Rückstände vom Filtriren mehr Kleesäure enthielten, als aus dem Verhältnisse der in ihnen befindlichen Menge Flüssigkeit allein folgt. Die Auflöslichkeit dieser Rückstände im Wasser scheint nämlich ziemlich sicher darauf hinzuweisen, dass sie nicht Gemenge von wenig Kleesäure-Auflösung mit unverändertem Blau sind, sondern dass letzteres einen Antheil Kleesäure in chemische Verbindung aufgenommen hat. Unter dieser Voraussetzung aber würde in den obigen Zahlenangaben die Menge der Kleesäure als zu gross, und jene des Pariserblaues als zu klein dastehen. Die Entscheidung hierüber würde nur durch eine chemische Analyse an die Hand gegeben werden, deren Ausführung für den rein technischen Zweck der gegenwärtigen Versuche überflüssig erschien.

rung der Verhältnisse möglich sei, eine concentrirtere Auflö von Blau zu gewinnen, wurden folgende Mischungen bere

No. VI. 3 Theile Pariserblau, 1 Th. krystallisirte K säure, 192 Th. Wasser;

No. VII. 6 Theile Pariserblau, 1 Th. kryst. Klee 360 Th. Wasser.

Beide wurden nach drei Tagen filtrirt und gaben einen beträchtlichen Rückstand. Abgedampft hinterliess die lösung No. VI 14¾ Theile und No. VII 13⅛ Theile aus Flüssigkeit. In obiger Weise berechnet, wären also diese lösungen folgendermaassen zusammengesetzt gewesen:

	No. VI.		No. VII.
Wasser	983,78	—	986,10
Krystallis. Kleesäure	5,13	—	2,74
Pariserblau	11,09	—	11,16
	1000		1000.

Der Zweck, eine stärkere Auflösung von Blau zu g aen, ist also nicht erreicht worden und es geht aus den g wärtigen Resultaten, wenn man sie mit den obigen, No. III, IV und V, zusammenhält, entschieden hervor:

1) Dass eine sehr geringe Menge Kleesäure hinreich das Pariserblau in Wasser auflöslich zu machen. 2) Da Verhältniss der Kleesäure zum Wasser ebenfalls nur sehr zu sein braucht, ja sogar eine starke Kleesäure-Auflösung niger geneigt ist, Pariserblau aufzunehmen *). 3) Das Auflösung der Kleesäure, welche 360 Theile Wasser 1 Theil krystallisirter Säure enthält, eben so viel Blau nimmt, als eine solche, worin auf 1 Th. Säure nur 256, 128 oder 64 Theile Wasser sich befinden. 4) Dass 100

*) Es scheint, dass diejenigen Auflösungen, welche am sten Kleesäure enthalten, die beständigsten sind und nach lä Zeit zwar einen geringen Bodensatz bilden, aber noch durchau kelblau bleiben, wogegen die mit mehr Kleesäure bereiteten all sich in zwei Schichten trennen, von welchen die obere (und nere) eine klare, blassgelbliche, Kleesäure und Eisen (aber kein enthaltende Flüssigkeit ist. Diese Veränderung bemerkte ich bei einer mit viel Kleesäure und etwas Gummi versetzten Auflö die als Tinte gebraucht werden sollte, und selbst bei einig Kleesäure ziemlich armen Auflösungen (No. III, IV), welche Gummi enthielten.

ttheile Wasser in allen diesen Fällen nur 10 bis 11 Th. erblau auflösen oder vielleicht ein wenig mehr, wenn die muthung Grund haben sollte, dass etwas Kleesäure mit dem Filtriren nicht durchgegangenen Blau in Verbindung ge- en ist.

Nachdem sich eine so geringe Auflöslichkeit des Pariser- es, wie sie nach der dunklen Farbe der Auflösung kaum artet werden konnte, dargethan hatte, fand ich mich bewo- zu der vorläufigen Behandlung des Blaues mit Salzsäure Schwefelsäure zurückzukehren, um zu sehen, ob sich etwa auf diese Weise eine erheblichere Menge der Farbe dem ser mittheilen liesse.

In dieser Absicht wurde zunächst eine Portion des in den ergehenden Versuchen angewendeten käuflichen Pariser- es mit Salzsäure nach der Vorschrift behandelt, dann mit ser völlig ausgewaschen und wieder getrocknet. Eine an- Portion rieb ich mit dem 2½fachen Gewichte concentrirter efelsäure zu einem Brei, verdünnte diesen nach 24 Stun- mit Wasser und wusch ihn wiederholt durch Sedimentiren Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer war. Sodann en folgende zwei Mischungen bereitet, die ich nach Ab- von zwei Tagen filtrirte:

No. VIII. 6 Theile des mit Salzsäure behandelten Blaues, h. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser;

No. IX. 8 Th. des mit Schwefelsäure behandelten Blaues, h. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser.

No. VIII liess beim Filtriren wenig unaufgelöste Theile von 1000 Theilen der filtrirten Flüssigkeit beim Abdampfen Theil Rückstand.

Von No. IX wurde das Filter nur blau gefärbt, und 1000 le der durchgegangenen Auflösung gaben einen Abdam- gs-Rückstand, welcher 23,9 Th. betrug. Hiernach würde ende Zusammensetzung dieser beiden Auflösungen, unter den n bekannten Annahmen, zu berechnen sein:

	No. VIII.		No. IX.
Wasser	974,58	-	966,02
Krystallisirte Kleesäure	3,81	—	3,78
Pariserblau	21,61	—	30,20
	1000		1000,

und es ist somit entschieden, dass die vorbereitende Behandl des Pariserblaues mit Salzsäure oder Schwefelsäure die A löslichkeit des Pariserblaues bedeutend vermehrt, indem 10 Theile Wasser bei dem Versuche No. VIII 22,17 Th. (ganze vorhandene Menge, welche 23,44 betrug, bis auf ein nicht fein genug zerriebene Theilchen), und bei dem Versuc No. IX 31,26 Th. Blau (genau die ganze angewendete Meng aufgenommen haben. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass sel eine noch grössere Quantität aufgelöst werden würde, d habe ich darüber keine Versuche angestellt.

Schliesslich muss bemerkt werden, dass die ein Mal trirten Auflösungen des mit Salz- oder Schwefelsäure vorb reiteten Pariserblaues nicht, wie die des unzubereiteten käuf chen Blaues, im Laufe von ein paar Wochen einen Bodens bilden, sondern sich in unveränderter Mischung erhalten.

XXIV.

Ueber die Entfärbung des Palmöles.

Von

WILHELM DAVIDSON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 256.)

Das Palmöl ist lange in geringer Menge bei der Verfe tigung gelber Seife gebraucht worden, kann aber wegen d grossen Menge darin enthaltenen Farbstoffes niemals das Ta selbst bei gelber Seife ersetzen, wenn ihm nicht theilwe oder ganz sein Farbstoff entzogen wird. Die Seifenfabricant haben sich zu diesem Zwecke der Salpetersäure bedient, sie hat die Wirkung, dem Oele eine blassgelbe Farbe zu gebe Sobald aber die mit ihm vereinigte Säure durch das Alkali der Seifenbereitung gesättigt wird, kommt die dunkelrothe Far des Oeles wieder zum Vorschein. Dieses Verfahren hilft al nichts. Es ist daher ein Bedürfniss, Palmöl so zu entfärben, d seine Farbe nicht im Geringsten beim Zusetzen des Alkali's wied zum Vorschein kommt. Denn aus den im Grossen angestellten Ve suchen von Seifenfabricanten hat sich ergeben, dass Palmöl m Natron eine so gute Seife bildet, als dieses Alkali mit Ta Chlorkalk besitzt die Eigenschaft, dem Palmöl seine Far gänzlich zu entziehen. Wird aber der Kalk nicht von ih

chieden, so werden seine Eigenschaften zerstört. Diess indessen leicht durch folgendes Verfahren bewirkt wer- und da der Preis des Palmöles 10 Procent und darüber eiler ist als Talg, so leuchtet das Vortheilhafte bei An- ung des erstern ein.

Man nimmt 7 bis 14 Pfund Chlorkalk und ungefähr zwölf- so viel Wasser. Der Chlorkalk wird in einem Mörser in einem Apparate ähnlicher Art zerrieben, unter allmäh- Zusetzen eines Theiles Wasser, so dass die Masse zu- einen schlüpfrigen und weichen Teig bildet, und dann des en, welches dem Ganzen die Consistenz von Sahne giebt. Zweck dieses sorgfältigen Zerreibens ist, jedes Theilchen em Pulver zu zermalmen, so dass es nachher zu inniger igung mit dem Oele geeignet ist. Dann werden 112 Palmöl flüssig gemacht, und wenn das Ganze geschmol- ist, so entfernt man das Feuermaterial von dem Ofen, giesst lorkalklösung hinein und rührt sorgfältig mit einem Stücke um, so dass sich das Ganze innig verbindet. Man es dann erkalten und hart werden, zertheilt es nachher kleine Stücke als möglich und setzt diese zwei oder drei en der Luft und dem Lichte aus. Hierauf wird es in efäss gebracht, welches sogleich beschrieben werden soll; rd dieselbe Gewichtsmenge Schwefelsäure (welche zuvor wa 20 Theilen Wasser verdünnt wurde), wie vom Chlor- zugesetzt, bei einer mässigen Hitze gekocht, bis das Oel von dem hölzernen Rührer abläuft. Beim Beginnen des s schäumt die Flüssigkeit leicht auf, was durch bestän- Rühren und gelegentlich durch Zusetzen von kaltem Was- emässigt werden muss. Nachdem das Ganze hinlänglich ht hat, was je nach der angewandten Menge verschie- t, kann man es erkalten lassen, worauf das Palmöl oben befindet und die saure Flüssigkeit mit dem unlöslichen felsauren Kalk zu Boden gesunken ist. Bei diesem Ver- ist die Anwendung von mehr Säure vorgeschrieben en, als zur völligen Zersetzung des Chlorkalkes erforder- t. Aber ein Ueberschuss von Säure erleichtert die Klä- des Oeles und kann für eine künftige Operation aufbe- werden, um keinen Verlust zu erleiden.

Das sich am besten dazu eignende Gefäss ist ein gussei-

serner mit Blei ausgelegter Kessel, welcher über einem ge lichen Ofen angebracht ist. Denn dieses Metall wird vo entweichenden Chlor und der Säure weniger angegriffe Eisen oder Kupfer. Aus diesem Grunde dürfen auch aus den letztern beiden Metallen verfertigte Mörser zum reiben des Chlorkalkes mit Wasser gebraucht werden.

Ein beträchtlicher Vortheil wird dadurch erhalten, man das Palmöl einige Zeit mit dem Chlorkalke in Verbi lässt, ehe man es mit Schwefelsäure kocht, denn selbst Woche bewirkt eine beträchtliche Veränderung in dem schreiten der Entfärbung. Diess lässt sich leicht erklären. Chlor des Chlorkalkes wirkt in dem einen Falle allmähli das Oel, so dass es dasselbe seiner Farbe beraubt, und ganz darauf verwendet. Kocht man aber sogleich, nac beide vereinigt sind, so entweicht eine beträchtliche M Chlor. Auch erspart man dadurch viel, dass man den g Chlorkalk in Gestalt eines dünnen Breies mit dem Oele ve det, statt ihn in klarer Auflösung damit zusammenzubri denn bei dem letzteren Verfahren vereinigt sich ein beträ cher Theil der Flüssigkeit nicht völlig mit dem Oele, und benutzt folglich nicht seine ganze entfärbende Kraft. Es jedoch weit mehr Säure erfordert, wenn sich der ganze C kalk mit dem Oele verbunden hat, als wenn man eine Auflösung gebrauchte. Da aber Schwefelsäure viel woh als Chlorkalk ist, so ist ein Ueberschuss derselben we kostspielig als ein Ueberschuss von letzterem. Diese Be lung mit der grössten Menge von Chlorkalk, welche ange wurde, macht das Palmöl so weiss wie gewöhnliches käuf Talg, wenn sich das Oel und der Chlorkalk nur inni einander verbunden haben und die Masse eine oder zwei chen der Luft und dem Lichte ausgesetzt wurde, und es zur Bereitung von weisser Seife gebraucht werden. Soll es zur Bereitung gelber Seife angewendet werden, so brauch nicht so sehr gebleicht zu werden und es ist daher weit niger Chlorkalk und Schwefelsäure erforderlich.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* stattet darüber folgenden von Fyfe
assten Bericht ab:

Das von Dr. Davidson vorgeschlagene Verfahren wurde
einem Palmöl versucht, dessen Farbe sehr dunkel war, und es
ng vollkommen, es bis zu dem Grade zu bleichen, dass es
Bereitung weisser Seife angewendet werden konnte.

Ich finde blos einen Einwand gegen das Gelingen der prak-
en Anwendung dieses Verfahrens. Der Chlorkalk bleicht
seiner ersten Anwendung bis zu einem gewissen Grade, und
vollständige Bleichen scheint nachher durch die Einwirkung
Lichtes bewirkt zu werden. Hieraus folgt die Nothwen-
eit, das erstarrte Oel in Stücke zu zerbrechen und es häufig
rühren, so dass immer neue Oberflächen dem Lichte aus-
zt werden. Geschieht diess nicht, so geht die Entfärbung
am vor sich. Bei ein wenig Oel kann das Bleichen in einem
zwei Tagen bewirkt werden. Die Zeitdauer hängt natür-
von der Beschaffenheit des Wetters ab. Bei Sonnenschein
es schnell vor sich. Ist die Menge sehr gross, so lässt
vermuthen, dass eine weit längere Zeit dazu erforderlich
als Dr. Davidson erwähnt. Diess ist aber eine blosse Ver-
ung. Die behandelte Menge überstieg bei mir nicht ein
tel Pfund, und doch waren bei sehr häufigem Umrühren
vierzehn Tage dazu erforderlich. Indessen war mit Aus-
me der drei letzten Tage das Wetter ungünstig, indem nur
ig Sonnenschein war.

Ist dieser Einwand bei Anwendung des Verfahrens im
sen ungültig, so betrachte ich das vorgeschlagene Verfah-
als wohl geeignet, den beabsichtigten Zweck zu erreichen.

XXV.

Ueber die Entfernung des stinkenden Geruches von Fischthranen.

Von

WILHELM DAVIDSON zu Glasgow.

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 258*)

Der Haupteinwand gegen die Anwendung der gem Fischthrane zum Brennen in Lampen und zu andern Zwe ist ihr widriger Geruch, und dieser steht häufig nicht im hältniss zu ihren andern Eigenschaften. Blasser Robben ist im Allgemeinen sehr durchsichtig und brennt gut, obg sein Geruch oft fast unerträglich ist. Ich gab in dem *E burgh Journal of Science* vor mehreren Jahren ein Verfa an, nach welchem die stinkendsten Fischthrane von ihrem Geruche befreit werden können, und mehrere seit dieser mit Seehundsthran u. s. w. von äusserst faulem Geruche a stellte Versuche haben diese Resultate bestätigt. Das Verfa ist wohlfeil und besteht in der Anwendung von Chlorkalk. ses Agens scheint nicht die Eigenschaft zu besitzen, Thrane seinen eigenthümlichen und natürlichen Geruch zu men, wie er z. B. wenig Wirkung auf feines Wallrathöl sondern seine Wirkung scheint sich vorzüglich auf Entfer des Gestankes zu beschränken, welcher die Folge der Fä ist. Je stinkender daher das Oel ist, eine desto grössere änderung wird durch das Verfahren bewirkt. Die erforder Menge Chlorkalk ist nach der Fäulniss des Thranes vers den, im Allgemeinen aber ist 1 Pfund davon auf 112 P Thran hinreichend. Ist aber der Thran ausserordentlich so können auch wohl 1½ oder 2 Pfund davon erforderlich Das Verfahren ist folgendes: Man nehme 1 Pfund Chlor und ungefähr zwölfmal so viel Wasser. Der Chlorkalk in einem Mörser oder in einem Apparate ähnlicher Art allmähligem Zusetzen von einem Theile Wasser zerrieben dass die Masse zuerst einen schlüpfrigen und weichen Tei det, und dann das übrige Wasser zugesetzt, welches dem zen die Consistenz von Rahm giebt. Der Zweck dieses sorgfäl Zerreibens ist, jedes Theilchen des Pulvers zu zermalmen, dass es einer innigen Verbindung mit dem Thrane fähig

Diese Masse vermische man gehörig mit dem Thrane durch häufiges und sorgfältiges Umrühren. Man lässt dann beide Körper einige Stunden beisammen, setzt darauf 1 Pfd. Schwefelsäure zu, welche zuvor mit 20 oder 30 Theilen Wasser verdünnt wurde, und kocht das Ganze bei gelinder Hitze unter beständigem Umrühren, bis die Thrantropfen von dem Ende des Rührholzes abträufeln. Nach beendigtem Kochen lässt man den Thran einige Stunden sich setzen und nimmt ihn von dem angesäuerten Wasser ab. Ein gewöhnlicher gusseiserner mit Blei ausgelegter Kessel eignet sich am besten dazu. Es kann aber auch ein kupfernes oder eisernes Gefäss gebraucht werden, wenn die Menge Säure nicht zu gross ist. Zum Zerreiben des Chlorkalkes darf man jedoch keinen kupfernen oder eisernen Mörser nehmen. Auf diese Weise behandelter Fischthran scheint eben so gut als derselbe Thran zu brennen, welcher diesem Verfahren nicht unterworfen wurde.

Bericht der Society of Arts über vorstehende Abhandlung.

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung von Chlorkalk. Es wurde, wie es empfohlen war, mit zwei Exemplaren der von Dr. Davidson erwähnten Thrane, Robbenthran und Wallfischthran, probirt. Sie wurden von dem Chlorkalk angegriffen, aber ihnen keinesweges ihr Geruch benommen. Dr. Davidson äussert, dass Chlorkalk keine Wirkung auf den eigenthümlichen oder natürlichen Geruch der Thrane habe, sondern hauptsächlich sich auf die Entfernung des üblen Geruches beschränke, welcher die Folge der Fäulniss ist. Ob der Geruch der probirten Thrane durch Fäulniss verursacht wurde oder nicht, kann ich nicht sagen; gewiss aber ist, dass er durch den Chlorkalk nur wenig verändert wurde. Angenommen, der Chlorkalk entferne den Geruch, so giebt es doch einen Einwand gegen seine Anwendung, der sich vielleicht durch Versuche beseitigen lässt. Ich meine nämlich die Wirkung des Kalkes auf den Thran und die Bildung von Seife, wodurch nicht allein Thran verloren geht, sondern es auch schwierig wird, ihn von den Unreinigkeiten abzuscheiden. Schütteln mit Wasser, nachdem die Mischung, wie empfohlen wird, mit sehr verdünntem Vitriolöle gekocht worden war, bewirkt, wenn man das Ganze

ruhig hinstellt, ein Niederfallen von schwefelsaurem Kalk, Thran bleibt aber immer noch milchicht. Ich fand es für thig, den Thran durch Löschpapier zu filtriren, um ihn wie so durchsichtig zu machen, als er es ursprünglich war.

XXVI.

Fabrication des Flintglases.

Hr. Bontems, Director der Glasfabrik zu Choissy Roi, hat der Pariser Akademie eine Abhandlung vorgele in welcher er das Verfahren beschreibt, mittelst dessen es gelungen ist, Kronglas und Flintglas ganz frei von Strei und Blasen und vollkommen weiss darzustellen.

Es gelang zuerst Hrn. Guinand, Flintglas ohne Strei darzustellen, indem er das geschmolzene Glas umrührte, bis eine vollkommen homogene Masse darstellte. Das Umrühren gesch mittelst thönerner unschmelzbarer Cylinder, die unten geschlos und oben offen waren und in welche Eisenstäbe gesteckt wurde mit deren Hülfe man die Thoncylinder so lange als nöthig w in der Glasmasse umherbewegen konnte. Bontems hat spät gefunden, dass die blasenfreie Beschaffenheit des Flint- u Kronglases von dem Verhältniss der Bestandtheile des Gla und der Regulirung des Feuers gegen Ende der Operation a hängig ist. Während man bisher dem Flintglase keine grösse Dichte als 3,2 geben konnte, ohne seiner Weisse zu schade so hat er Flintglas von 3,6 sp. G. so weiss als das schön Krystallglas, und Kronglas so weiss als das schönste Spieg glas erhalten. Er wird im Stande sein, Flintglas und Krong in Scheiben von 40 — 60 Centimeter Durchmesser zu liefe

(Journ. d. Pharm. März 1840.)

XXVII.

Natürliches Schwefelcadmium.

Das Mineral, von welchem das *Edinb. phil. Journ. J — April 1840* eine Beschreibung ohne Nennung des Ve giebt, hat den Namen *Grèenockit* erhalten. Seine Krystallfo ist wahrscheinlich prismatisch, die Farbe zwischen honig- u orangegelb, selten in's Braune geneigt. Der Strich röthlic orange. Es besitzt Harzglanz, etwas in's Demantglänzende g

Es ist halbdurchsichtig bis halbdurchscheinend. Härte Sp. G. 4,8. Das Mineral findet sich bei Bishopton in rewshire in einem porphyr- und mandelsteinartigen Trapp, ber Krystalle von Feldspath und Mandeln von Kalkspath, erde u. s. w. enthält. Eine Untersuchung von A. Con- zeigte, dass das Mineral reines Schwefelcadmium Cd S Es enthält kein Zink und seine einzige Verunreinigung be- in etwas Eisenoxyd. Man unterscheidet es von der Zink- de sehr leicht durch das Verhalten vor dem Löthrohre. Beim zen mit Soda auf Kohle bildet es einen gelbrothen Ring Cadmiumoxyd statt des weissen der Zinkblende.

XXVIII.

chträgliche Bemerkungen zur Abhandlung Hrn. Prof. v. Kobell über Vervielfältigung Zeichnungen durch Galvanismus (S. 151).

Nebst einer Kupferbeilage.

Schon jetzt kann ich das S. 156 gegebene Versprechen lien, dem Journale den Abdruck einer nach der Methode Hrn. von Kobell erhaltenen Kupferplatte beizulegen, da be- der erste von mir angestellte Versuch ein vollkommen be- ligendes Resultat geliefert hat. Das beiliegende Blättchen er Abdruck einer genau nach dem beschriebenen Verfah- erhaltenen Platte, die ich zum Ueberfluss bis auf $1\frac{1}{2}$ Linie e hatte anwachsen lassen. Die Lösung der Platte von der rlage erfolgte ohne alle Schwierigkeit; die Pl ten fielen selbst aus einander, als die Ränder abgefeilt waren. Die chnung wurde mit eingedicktem Terpentinöl, in welches Ei- oth eingerieben war, aufgetragen. Letzteres hatte nicht die rige Feinheit, die Farbe war etwas körnig und liess sich t gut mit dem Pinsel vertheilen. Man erkennt diesen Fehler en Abdrücken der Platte wieder und erhält dadurch einen eis der vollkommnen Genauigkeit und Schärfe, mit welcher präcipitirte Platte das Original wiedergiebt. Der Abdruck t zugleich, dass auch die zartesten Töne, welche nur durch n Hauch von Farbe hervorgebracht sind, beim Abdrucke Platte zum Vorschein kommen. Die Stärke der Auflage hat war unmöglich gemacht, allen Exemplaren gleich gute Ab-

drücke beizugeben, jedenfalls sind aber auch die am wenige gut ausgefallenen Exemplare hinreichend, die Methode würdi zu können.

In Bezug auf das Verfahren bemerke ich noch, dass zweckmässig ist, die Glasstäbchen, auf welche die Zinkplat zu liegen kommen, im Rahmen, dicht über dem Pergamente, fe zukitten. Ausserdem kann es geschehen, dass das Pergam durch die Schwere der aufliegenden Platten sich dehnt und darunter liegende Platte berührt, oder ihr wenigstens zu n kommt, wodurch eine pulvrige Fällung des Kupfers entst und die Platte undicht wird. Dieser Uebelstand begegnete bei dem Versuche, er war indessen ohne weiteren Nachtheil, die Oberfläche des Bildes bereits überzogen war und der Fe ler also im Innern des Kupfers blieb. Die Verbindung der b den Leitungsbleche durch eine Schraubenzwinge entspricht d Zwecke vollkommen. Die von Hrn. v. Kobell angeg Höhe der Füsschen des Tambourins scheint ganz zweckmä zu sein, indessen habe ich den Apparat jetzt so einrichten l sen, dass man den Rahmen der Platte nach Belieben näh oder ihn höher stellen kann. Ich hänge nämlich den Rahm von oben in die Flüssigkeit ein und lasse ihn durch gebrachte Drähte auf dem Rande des Gefässes ruhen, wodu man ganz unabhängig wird von der Form des Glas- oder P cellangefässes. Jede Abrauchschale oder Schüssel, ihr Bo mag eben sein oder nicht, kann bei dieser Einrichtung ben werden. Ein Glasgefäss, durch dessen Wände man das Wa sen der Platte beobachten kann, ist indessen jedenfalls am v züglichsten. Zum Isoliren der Unterlage, auf welche die g malte Platte zu liegen kommt, eignet sich ein Gemisch Wachs mit etwas Terpentin noch besser als blosses Wachs.

Hr. Mechanikus Müller in Leipzig (Nikolaistrasse, bl Hecht) hält vollständige Apparate zu Herstellung galvanisc Kupferstiche nach dem Verfahren des Hrn. v. Kobell vorr thig, welche zugleich zum Copiren nach der Methode von Jac und Spencer anwendbar sind. Man kann den Apparat mit o ohne Gefäss erhalten. Letzteres besteht aus einem von Gl platten zusammengesetzten flachen Kasten von sehr zwec mässiger Form.

Erdmann.

XXIX.

Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton.

Von

Dr. W. C. ZEISE,
Prof. der Chemie an der Universität zu Copenhagen.

*Vom Hrn. Verf. mitgetheilt in einem besondern Abdrucke aus den Schriften der Königl. Dän. Akademie der Wissenschaften *).)*

Bei der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol entsteht, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe, eine Verbindung von 2 Atomen Platinchlorür und 1 Atom Aetherin (oder, wenn man will, von 1 Atom Platinchlorür und 1 Doppelatom Elayl), — wie es scheint, namentlich dadurch, dass 4 Atome Chlor, 2 Atome Sauerstoff auf ein Atom Aetherin überführen, während ein anderes Atom Aetherin oder vielleicht 2 Doppelatome Elayl von den dabei entstandenen 2 Atomen Platinchlorür aufgenommen werden. Dass auch andere organische Stoffe wie der Alkohol in ähnliche Wechselwirkung mit dem Platinchlorid treten könnten, war sehr wahrscheinlich. Die, welche zuerst und vorzüglich werth zu sein schienen, untersucht zu werden, waren der Holzgeist und der Essiggeist oder, wie dieser jetzt gewöhnlich genannt wird, das Aceton. Ich machte mit diesem den Anfang.

Dieser Stoff, dessen Elementarzusammensetzung $C_3 H_6 O$ ist, bildet sich, wie bekannt, wenn ein essigsaures Salz, an-

---

*) Der Titel heisst: Om Acechlorplatin, med Bemaerkninger over nogle andre Producter af Virkingen mellem Platinchlorid og Acetone, af Dr. William Christopher Zeise, Prof. i Chemien ved Kjöbenhavns Universitet. Kjöbenhavn. Trykt i Bianco Lunos Bogtrykkeri. 1839.

mentlich das Baryt- oder Kalksalz, der trocknen Destillation unterworfen wird. Die Eigenschaften und das Verhalten des Aceton haben in gewisser Hinsicht mehr Aehnlichkeit mit denen, welche den Alkohol bezeichnen, und zwar nicht allein mit den sogenannten physischen, sondern auch mit den eigentlichen chemischen. Das Aceton liefert nämlich nach Kane *) bei der Einwirkung der Schwefelsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen, Stoffe, deren Zusammensetzung von der des Aceton sich dadurch unterscheidet, dass sie 1 oder 2 At. Wasser weniger enthalten, als das Aceton selbst, ganz wie die Producte, welche der Alkohol unter gleichen Umständen giebt, sich von diesem unterscheiden, so dass der Körper, der sich zu dem Aceton verhält wie das Aetherin oder Aetherol zum Alkohol, aus $6C + 8H$ besteht (Kane's Mesitylen, von Berzelius Oenol genannt), und der, welcher dem Aether zu entsprechen scheint, (den Kane Mesityloxyd, Berzelius Oenoloxyd genannt hat,) aus $C_6 H_{10} O$. Auch kann, nach Kane, das Aceton mit Schwefelsäure eine Verbindung bilden, die theilweise der sogenannten Weinschwefelsäure entspricht, und mit der Salpetersäure eine andere, welche dem Aldehyd zu entsprechen scheint.

Unter einigen Umständen indessen zeigt das Aceton ein Verhalten, welches sehr von dem des Alkohols abweicht, namentlich bei der Behandlung mit Kalium, indem dabei, nach Löwig's Versuchen **), zwar Kali gebildet wird, nicht aber wie beim Alkohol unter Gasentwickelung; auch erzeugt es dabei keinen dem Aether entsprechenden Stoff, sondern zwei andere Verbindungen, deren eine aus $C + H_2$ besteht; auch scheint das Aceton, nach meinen Versuchen, bei der Einwirkung von Kali und Schwefelkohlenstoff nicht eine der Xanthogensäure entsprechende Verbindung zu liefern.

Es entstand nun die Frage, ob das in Aceton seinem Verhalten gegen Platinchlorid Uebereinstimmung mit dem Alkohol oder Abweichung von demselben zeigen würde: — wir werden sehen, dass in gewisser Weise beides der Fall ist. — Bevor

*) D. Journ. Bd. XV. S. 129.

**) Poggend. Ann. 42. S. 399.

indessen die Beschreibung der hierher gehörenden Versuche nne, will ich einiges über die Art anführen, wie man sich ton am besten verschafft, welches, wie bekannt, kein allge- er Handelsartikel ist.

emerkung über die Darstellung des Acetons.

Kommt es darauf an, sich dasselbe in grosser Menge zu schaffen, so ist seine Darstellung aus dem essigsauren Baryt Kalk, welche, bei uns wenigstens, keine gewöhnlichen delsproducte sind, zu beschwerlich und zu kostbar*). Noch iger vortheilhaft ist die Darstellung nach Frémy **), ver- eist Zucker und Kalk. Bleizucker geradezu anzuwenden ben so wenig passend, da dieses Salz zugleich eine grosse ge unzersetzter Essigsäure liefert. Ein Gemenge von Blei- ker mit Kalk ist besonders gut dazu geeignet, und da ich auf diese Weise mit Leichtigkeit eine grosse Menge Ace- verschafft habe, trage ich kein Bedenken, sie als vorzüg- anzuempfehlen.

Das Verhältniss, welches ich als das beste gefunden habe, ein Theil gewöhnlicher gebrannter (nicht gelöschter) Kalkerde 2 Theilen krystallisirtem Bleizucker. Beide Theile müssen fein gepulvert und innig vermengt werden. Kurz nach Mengen löscht sich auf gewöhnliche Weise der Kalk mit Krystallwasser, unter starker Wärmeentwickelung und lich starker Bewegung der Masse, aber, da man an dem pf nicht den geringsten Geruch nach Aceton bemerkt, ohne lust an diesem. Das Gemisch kann sehr gut in einen De- tionsapparat gebracht werden, während diese gewaltsame sterhitzung eintritt, und es ist sogar besser diess zu thun, sein lockerer, aufgequollener Zustand nach dem Löschen Einfüllen verlangsamt und minder leicht macht. Diese Wir- g dadurch zu vermeiden, dass man dazu schon gelöschten

*) Bei uns in Deutschland liefern die chemischen Fabriken den gsauren Kalk zu ziemlich billigen Preisen und von hinreichender heit. Ich konnte nur aus einem aus Schönebeck bei Magdeburg ogenen Präparat mit Leichtigkeit und ohne grosse Kosten gegen Pfd. Aceton verschaffen. R. F. Md.

**) D. Journ. Bd. V. S. 347.

Kalk anwendet, habe ich nicht vortheilhaft gefunden, s
man, um ein nicht so wasserhaltiges Product zu beko
dass die folgenden Arbeiten erschwert würden, den Blei
vorher entwässern müsste, was bei grossen Quantitäten vollk
so beschwerlich ist, wie das Pulverisiren des Kalks. D
kannten Eisenflaschen, in welchen Quecksilber versandt
eignen sich sehr gut zu den Destillationen; mit 4 Pfd. B
cker kann man darin die Arbeit vornehmen. Die Flaschen
den fast horizontal in den Ofen gelegt, doch mit der M
ein wenig aufwärts; in diese schraubt man ein kurzes,
niedergebogenes Eisenrohr, verkittet die Fugen durch e
Wasser angerührtes Gemenge von 2 Th. Kalk, 1 Thei
und ein wenig Kochsalz und verbindet damit ein langes,
es, bei dem Ende des Eisenrohrs aufwärts gebogenes Gl
umgeben von einer blechernen Kühlröhre, in welcher man
nach oben aufsteigenden Strom von kaltem Wasser un
Das Glasrohr lässt man in eine ganz mit Eis umgebene
lage treten. Die Hitze wird langsam vermehrt und erst
das Ende nahe bis zum Glühen. Das rohe Destillat ist ei
menge von Aceton, Wasser und (aber in ziemlich ge
Menge) zwei ölartigen Körpern, die weniger flüchtig si
das Aceton, und von denen der eine wahrscheinlich K
Dumasin ist.

Das reine Aceton wird daraus ausgeschieden, inde
es mit etwas Chlorcalcium zusammen schüttelt, das Ga
einem Wasserbade destillirt, bis selbst beim Kochen des
sers nichts mehr sonderlich übergeht. Auf der rückstä
Auflösung des Chlorcalciums schwimmt ein Theil jenes
sches wie ein ölartiger Körper. Aber auch das Destill
hält einen Theil davon und auch noch etwas Wasser.
völliger Reinigung mengt man es nun mit einer grossen
von grob gestossenem Chlorcalcium, überlässt es einige
sich selbst, unter mehrmaligem Umschütteln, giesst es a
unterwirft es wieder für sich einer Destillation im Wasse
so dass man die ersten $\frac{3}{4}$ für sich auffängt, welche gewö
vollkommen reines Aceton sind, und dann ungefähr die
des Restes, die meistens so viel von dem ölartigen Körper
hält, dass sie mit Wasser eine schwache Trübung gieb
daher, wenn es nöthig ist, noch einmal rectificirt w

— Aus dem Residuum scheidet sich beim Vermischen er eine ziemlich bedeutende Menge von dem ölartigen . — Aus 8 Pfund Bleizucker kann man auf diese —22 Loth vollkommen reines Aceton erhalten.

Die Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton im Allgemeinen.

es und gut getrocknetes Platinchlorid löst sich schnell ich unter bemerkbarer Wärmeentwickelung in wasser- eton auf. Die Auflösung, welche zuerst eine röthlich- rbe hat, wird ziemlich bald schwarzbraun und so rbt, dass sie selbst bei etwa 12 Th. Aceton und 1 id undurchsichtig erscheint.

der Voraussetzung, welche indess später sich als erwies, dass zu der Einleitung einer gehörig lebhaf- ng zwischen Aceton und Platinchlorid ähnliche Um- fordert würden, als zur Wirkung zwischen Platin- d Alkohol, unterwarf ich eine Auflösung von 1 Th. d ungefähr 10 Th. Aceton der Destillation bis zur . Das Destillat, welches reichlich Salzsäure ent- ich zurück, setzte ausserdem noch etwas Aceton wiederholte die Destillation bis zu demselben Puncte. Gasentwickelung fand nicht statt.

efolgte darauf die Verfahrungsweise, welche ich bei dlung des Platinchlorids mit Alkohol angewendet vermischte den Rückstand mit Wasser, in der Vor- , dass ich auch hiervon wenigstens den grössten elöst erhalten würde. Das Verhalten war indessen anderer Art, indem nämlich der grösste Theil der

*) Für diese und ähnliche Destillationen zur Scheidung von Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit bediene ich mich mit Vortheil eines langhalsigen Kolbens, durch einen Korkring mit einem weiten Glasrohr von nebenstehender Gestalt verbunden. Die Abkühlung in dem erweiterten Theile bewirkt ein Zurückfliessen des weniger Flüchtigen. In gewissen Fällen kann es nützlich werden, diesen Theil mit lse zu umgeben, welche ein Abkühlungsmittel von pas- eratur enthält.

Masse als ein schwarzbrauner, theerartiger Körper ung blieb, während sich etwas mit röthlichbrauner Farbe auf Als diese klar filtrirte Auflösung 10—12 Minuten gesta hatte, wurde sie stark trübe und setzte bald darauf einen ge deutlich krystallinischen, aber doch fast pulverförmigen Kö ab. Einige vorläufige Versuche zeigten mir bald, dass er eigenthümliche organische Platinverbindung sei, bestehend, wir weiter unten sehen werden, aus 1 At. Platin, 2 At. C 6 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff

Die schwarzbraune, theerartige Masse war, nach dem waschen mit frischen Portionen Wasser, so lange dieses noch gefärbt wurde, pech- oder harzähnlich, aber bei etwas höhern als der gewöhnlichen Temperatur, weich u zähe, dass sie sich in lange dünne Fäden ausziehen liess; bei einer niedrigern als der gewöhnlichen Temperatur wa spröde und von fettglänzendem Bruch. Dieser Körper erwie auch als eine kohlenstoffreiche Platinverbindung; aber durc successives Ausziehen mit schwächerem und stärkerem Alk Aether und Aceton zeigte es sich zugleich, dass er ein menge von verschiedenen Stoffen war.

Das Destillat, bei der Behandlung des Chlorids mit A erhalten, welches, wie angeführt, reich an Salzsäure war, einen Geruch, welcher die Gegenwart nicht nur von unve dertem Aceton verrieth, sondern auch noch von wenigste nem andern Stoff.

Den gelben krystallisirenden Körper nenne ich *Acec platin* (ein Name, der nach dem jetzigen Gebrauch in Chemie aus den Anfangsbuchstaben der Stoffe gebildet ist denen er besteht)*); den braunen, harzartigen Körper wi jedoch nur um ihn kurz hier bezeichnen zu können, *Platin* nennen — und, wo es nöthig ist, mit dem Zusatz *roh*.

Bei öfterer Wiederholung dieser Behandlung, unter Au

*) Hinsichtlich seiner Zusammensetzung könnte man ihn tyloxyd-Platinchlorür oder Metaceton-Platinchlorür nennen. theils, weil keiner dieser Namen für das organische Glied all angenommen ist, und theils namentlich, weil man künftig vie Ursache haben wird, die Zusammensetzungsweise sich andert zustellen, ziehe ich hier, wie in ähnlichen Fällen, einen in Beziehung nichts ausdrückenden Namen vor.

g neuer Portionen der Auflösung in etwas verändertem Verhältniss, bekam ich immer dieselben Erscheinungen; aber die enge des gelben krystallinischen Körpers, der bald meine Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, schwankte und war ls ziemlich gering (selten über 5% des angewendeten Chlors); auch erhielt ich ihn zuweilen mit einer stärkeren oder ringeren Einmischung von brauner Farbe, und zuweilen weger deutlich krystallinisch.

Er war im trocknen Zustand, bis auf einige schwarzbraune ruchen, in Aceton auflöslich, und zwar bei höherer Temperatur etwas mehr als bei niedriger. Die Auflösung vertrug ohne nderung das Eindampfen durch Destillation, und beim Abhlen der bis zu einem gewissen Grade abgedampften Flüssigkeit schied sich das Acechlorplatin mit reingelber Farbe aus, sternförmig gruppirten kleinen Nadeln. Erst nach einem stärkeren Eindampfen sonderte es sich mit einer bräunlichen rbe ab und gab eine stark braungefärbte Mutterlauge; aber m Auswaschen mit kleinen Portionen Aceton nahm es leicht e rein gelbe Farbe an.

Die wässrige Flüssigkeit, erhalten bei der erwähnten Behandlung der bis zur Sirupsdicke abdestillirten Platinlösung Wasser (*der rohen Mutterlauge*, wie ich sie kurz nennen will), gab, nachdem sie auf's Neue von dem Acechlorplatin, welches sich ungefähr während 30 Stunden abgeschieden hatte, (gleichviel ob in einem offenen oder verschlossenen Gefäss) abfiltrirt war, noch etwas Acechlorplatin; oft dauerte diese Ausscheidung mehrere Tage lang fort. Diese letzteren Portionen indessen wurden von einer immer dunkelbraunern Farbe erhalten; bei seiner Reinigung mittelst der Auflösung in Aceton u. s. w. wurde es gewöhnlich nur in ziemlich geringer Menge erhalten.

Die wässrige rohe Mutterlauge wurde, nachdem sie aufgehört hatte unter den gewöhnlichen Umständen etwas mit braungelber Farbe abzusetzen, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat eingedampft und auf diese Weise endlich eine an Salzsäure sehr reiche, sirupdicke braune Masse erhalten, welche, mit Wasser angerührt, von Neuem eine Portion Platinsalz und eine braungelbe Lösung gab, welche, gleich der erstern, beim Stehen Acechlorplatin absetzte, aber gewöhnlich mit

reiner braungelben Farbe. Oft gelang es nicht gut, diese tion geradezu durch die angeführte Behandlung mit Aceton reinigen, da oft nur ein geringer Theil darin auflöslich ist, das kann dann auf die Weise geschehen, dass man sie zu in dem salzsäurehaltigen Destillat, von der Destillation der P tinauflösung, auflöst, Wasser hinzusetzt, das auch hier, doch in geringer Menge ausgeschiedene Platinharz durch Filtra trennt, und die Auflösung stehen lässt. Nicht selten kommt man dann das Acechlorplatin mit einer so geringen B mischung von Braun, dass man es fast nicht umzukrystalli braucht. — Diese Behandlung (das Auflösen im Destillat kann auch nicht selten mit Vortheil angewendet werden, w sich, wie es zuweilen geschieht, auf dem Filter ein Theil A chlorplatin ausgeschieden hat, mehr oder weniger mit Platinh verunreinigt. — Die eigenthümliche Wirkung des Destil schreibe ich der in demselben befindlichen freien Salzsäure welche dazu beiträgt, dass eine gewisse Menge des Platinh zes besser aufgelöst und zurückgehalten wird, als von nem Aceton; aber dabei wird dann auch etwas mehr Acechl platin zurückgehalten, als bei der Anwendung des Aceton für

Beste Darstellungsart des Acechlorplatins.

Wie sich leicht einsehen lässt, ist die Darstellung je gelben krystallinischen Körpers, wenn man eine zu einer grü lichen Untersuchung hinreichende Menge haben will, ziem mühselig, und hätte ich keine andere Bereitungsmethode gef den, die ihn leichter und reichlicher liefert, so hätte ich m Versuche damit sehr beschränken müssen. Dazu kommt, ene Erzeugung mit Beihülfe des Wassers es sehr zweifel machen konnte, ob das Acechlorplatin auch ein ursprüngli Product der Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton o er ob es eigentlich erst durch Einwirkung des Wassers ein oder das andere ursprüngliche Product entstehe. Ich h jedoch geglaubt, so ausführlich, wie ich gethan, diese Dar lungsmethode anführen zu müssen, als einen Beitrag zur A klärung der hierher gehörigen Verhältnisse und Erscheinun

Aceton und Platinchlorid geben aber Acechlorplatin o Dazwischenkunft des Wassers, und es kann ohne Beihülfe Wärme erhalten werden, wenn man nur beobachtet, das Ch

rst nur mit so viel Aceton zu mengen, dass damit eine breiige Masse entsteht, und es dann in einer gut verschlossenen asche (mit weiter Oeffnung und einem eingeschliffenen Pfro-n) 30 bis 40 Stunden stehen lässt. Während des Mischens steht in der Masse eine ziemlich starke Selbsterwärmung, es entweicht ein Körper, welcher die Augen, doch ohne idliche Folgen, stark reizt; auch bemerkt man durch den ruch bald die Bildung einer grossen Menge von Salzsäure. schwarzbraune, anfangs gleichförmige aber dickflüssige sse nimmt innerhalb 24 Stunden eine grützartige Beschaffen-d an, indem sich daraus, namentlich auf dem Boden der sche, eine braune krystallinische Masse absetzt.

Wird diese Masse auf einem Filter von dem noch flüssigen eile getrennt und mit kleinen Portionen Aceton ausgewa-en, so geht die Farbe, durch Fortwaschen des braunen Kör-s, allmählig in Gelb über. Die abgeschiedene Mutterlauge bt beim Stehen in einer verschlossenen Flasche im Verlauf 24 Stunden noch eine Portion krystallinischen braungefärb-Acechlorplatins, welches gleichfalls durch Abwaschen mit eton ziemlich leicht gelb erhalten werden kann. In dieser ern Mutterlauge ist noch eine Quantität enthalten, welche ht mehr krystallisirt erhalten werden kann. Diese erhält man besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Destilla-bis zur dicken Sirupsconsistenz eindampft, schnell in eine dampfschale giesst, mit wenig Aceton abspült und nun das ze (wenn man will, zuvor etwas im Wasserbade erwärmt,) das Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat bringt, wo die Luft nur allmählig verdünnt, da durch zu rasches pumpen eine heftige Bewegung in dem Wasser entsteht, und stehen lässt, bis es zu einer spröden, firnissartigen Masse getrocknet ist. Bringt man diese, gepulvert und mit Aceton einem dicken Brei angerührt, auf ein Filter, so bleibt nach hörigem Auswaschen mit Aceton das Acechlorplatin mit ziem-reingelber Farbe zurück. — Die bei diesem Auswaschen altene braune Flüssigkeit giebt gleichfalls nach dem Eindam-n durch Destillation bis fast zur Trockniss eine Masse, aus lcher man durch passendes Auswaschen mit Aceton eine rtion ziemlich reines Acechlorplatin erhalten kann.

Da aber durch die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid

und Aceton ausser dem Acechlorplatin und dem in dem Ac
noch auflöslicheren schwarzbraunen Körper auch, obgleic
geringer Menge, ein in säurefreiem Aceton unlöslicher Kö
gebildet wird, so muss das durch Auswaschen gereinigte A
chlorplatin mit Aceton unter Erwärmung digerirt (am beste
einem langhalsigen Kolben im Wasserbade, und unter st
Bewegung), und darauf die gesättigte Auflösung heiss f
werden, und zwar in einer Flasche mit weitem Halse un
nem Glasstöpsel; beim Erkalten krystallisirt das Acechlor
vollkommen rein heraus. Durch Auflösen einer neuen P
Salz in der abgegossenen Mutterlauge und Hinzufügen der A
lösung zu dem ersten Anschuss, kann man noch eine Po
krystallisirt erhalten, und so öfter. Man erhält inzwischen
mer nur kleine Krystalle, und da der Unterschied zwischen
Auflöslichkeit des Acechlorplatins in kochendem und ka
Aceton nicht gross ist, so ist es doch meist vortheilhafter,
Auflösung sogleich fast bis zur Trockne abzudestilliren,
Braungefärbte wegzuwaschen und das Destillat zur Auflös
von mehr anzuwenden, diese dann wieder abzudestilliren,
so öfter. — Durch diese letzte Bereitungsart kann man ua
führ 20% Acechlorplatin vom angewendeten Chlorid erhalte

Eigenschaften des Acechlorplatins.

Im gut getrockneten Zustande ist das Acechlorplatin o
Geruch, von metallischem, herbem Geschmack. In eine Li
flamme gebracht verbrennt es mit einer etwas grünlichen Fla
und hinterlässt dabei metallisches Platin. Im Oelbade lässt
sich bis auf + 195° C. erwärmen, ohne durch den Geruch o
die Farbe eine Zersetzung anzudeuten; wenn aber die Temper
des Bades bis auf ungefähr 200° (genauer 203°, wie es sch
gestiegen ist, so beginnt es schwarz zu werden und einen
erlichen, stechenden Geruch auszustossen. Bei 225° des Ba
wurde in einem Versuch Alles, unter Entwickelung von
und Dampf von einem sauren, eigenthümlichen Geruch, in e
schwarzen Körper verwandelt. Bei allmählig steigender H
bis etwas über + 300°, schien es weiter keinen Geruch
zustossen, und bei darauf folgender Erhitzung in offnem F
bis zum Glühen, kam nur nach einiger Zeit der saure Ge
zum Vorschein. Der Rückstand war gleichförmig schw

d zeigte selbst unter dem Vergrösserungsglas keine Einmengung von metallischem Platin. Bringt man die stark erzte Masse schnell an die freie Luft, so geräth sie in Brand, mmt zunderartig *(trödskeagtigt)* und verwandelt sich in tallisches Platin. Uebrigens muss bemerkt werden, dass bei r Zersetzung dieses Körpers kein Schmelzen stattfindet und in Aufblähen der Masse sich zeigt.

Das Acechlorplatin löst sich nur in sehr geringer Menge Wasser auf. Die anfangs gelb gefärbte Auflösung wird im Stehen nach einigen Stunden braun, auch nimmt das dem Wasser ungelöst befindliche Acechlorplatin diese aune Farbe an. Wird es mit dem Wasser erwärmt, so wird schnell braun und endlich schwarz und liefert dabei Proicte, welche weiter unten angeführt werden sollen. Aether st nur wenig davon auf, Alkohol, namentlich beim Erwärmen, was mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert und rystallisirt wieder ab. Viel reichlicher wird es vom Aceton it gelber Farbe aufgenommen; doch löst 1 Theil Aceton aum über $\frac{1}{30}$ bei gewöhnlicher Temperatur, und nur etras mehr bei höherer. Die Auflösung reagirt nur nach dem usatze von Wasser sauer. Salzsäure, selbst concentrirte, wirkt ur in erhöhter Temperatur darauf ein; die saure Auflösung erträgt die Siedehitze ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge ist das Acechlorplatin vollständig, aber mit brauner Farbe, olglich in verändertem Zustande. Beim Erhitzen damit, oder nit Baryt oder Kalk, auf trocknem oder nassem Wege, ebenso auch mit Ammoniak, als Gas oder aufgelöst in Wasser, Alkohol oder Aceton, zeigt sich ein besonders zu erwähnendes Verhalten.

Steht eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton in einem verstöpselten Glase mit Kupferdrehspänen zusammen, so überziehen sich diese im Verlauf von 6 bis 8 Stunden mit einer dicken Schicht von einem schwarzen Körper. Durch Zusatz von der geringsten Menge Salzsäure geschieht diess in wenig Augenblicken und mit Gasentwickelung. Auch mit Quecksilber tritt diese Reaction ein; es bildet anfangs damit ein weisses Amalgam, aber nach etwas längerem Stehen sondert sich ein schwarzes Pulver ab, und das Quecksilber kehrt nun zum Theil wieder in seinen flüssigen Zustand zurück. *Phosphor*

in eine Auflösung des Acechlorplatin in Aceton gebracht, [illegible] sich mit schwarzbrauner Farbe, und schnell wird [illegible] gelbe Flüssigkeit mehr und mehr dunkelbraun. Im Verlauf einer halben Stunde ist sie schwarzbraun geworden und [illegible] darauf in grosser Menge einen röthlichbraunen schlammigen Körper ab, während sich die Flüssigkeit beinahe ganz entfärbt hat. Ich [illegible] dieses Verhalten genauer zu untersuchen.

Setzt man zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, [illegible] ein Gemisch von Aceton und in Wasser aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd (welche Flüssigkeit nur schwach gelblich ist), oder fügt man Acechlorplatinlösung zu dieser Mischung, so entsteht in demselben Augenblick eine reichliche Ausscheidung eines rein gelben Körpers, aber nach einigen Minuten nimmt das Ganze eine schwarzbraune Farbe an, und [illegible] nach wenigen Stunden bleibt es unklar. — Starke Salpetersäure in Acechlorplatin gesetzt bringt keine Veränderung hervor; [illegible] Zersetzung geht sich wesentlich auch, wenn man [illegible] mit einer mässigen Flüssigkeit, aus einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und Aceton, eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt.

Eine wässrige Auflösung von Chlorkalium oder Chlorammonium bringt Acechlorplatin mit gelber Farbe auf, selbst bei gewöhnlicher Temperatur in viel grösserer Menge als Wasser allein. Bei erhöhter Temperatur löst es sich noch reichlicher darin auf, und diese Auflösung lässt sich sehr lange kochen, ohne daß sie in Metallsalz zersetzt zu werden, ein Verhalten, welches die Bildung einer Doppelverbindung anzudeuten scheint. Die Verbindung ist indessen hier weit weniger beständig, [illegible] zwischen einem Chlorsalz und dem brennbaren Chlorplatin [illegible], und unterscheidet sich in anderer Beziehung davon [illegible]. Ich habe aber diesen Punct noch keine befriedigende Antwort erhalten können.

Analyse des Acechlorplatins.

Acechlorplatin, an der Luft gut getrocknet, verliert [illegible] an Gewicht, weder bei längerem Verweilen in einer Temperatur von 100°, noch beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, so daß es möglich als eine wasserfreie Verbindung [illegible] — jedenfalls ist sie frei von Krystallwasser.

Da ich Grund hatte anzunehmen, dass das Acechlorplatin er dem Platin wenigstens noch Chlor, Kohlenstoff, Wasser- enthalte und überdiess noch Sauerstoff enthalten konnte, nternahm ich die Analyse in folgender Art.

A. 1,3807 Gr. Acechlorplatin, zuvor wohl getrocknet im uum über Schwefelsäure, wurden mit einer grossen Menge serfreiem kohlensauren Natron vermischt, das Gemisch in n Platintiegel gebracht, mit einer Lage von kohlensaurem ron bedeckt und gehörig erhitzt. Die Masse wurde darauf elaugt und mit Salpetersäure übersättigt. Das Ausgeschie- wurde auf einem Filter gesammelt, gehörig ausgewa- n, an der Luft stark durchgeglüht, und wog nun 0,735 Gr. Auflösung gab durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd . w. 1,069 Gr. Chlorsilber. Diess giebt für 100 Th. Ace- platin

Platin 53,2338.
Chlor 19,1010.

B. 1,0645 Gr. auf dieselbe Weise behandelten Acechlor- ns wurden durch gehöriges Erhitzen in einem Platintiegel rannt; der Rückstand bestand aus reinem Platin und wog 65 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Platin 53,594.

C. 1,689 Gr. Acechlorplatin (hier, wie immer, nach dem weilen im Vacuum über Schwefelsäure) gaben bei einer ähn- n Behandlung 0,911 Gr. Platin, was für 100 Th. Ace- rplatin giebt

Platin 53,937.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nahm hier durch Verbrennen vor, theils mittelst Kupferoxyd, theils chromsaurem Bleioxyd, mit einer Beimischung von Kupfer- d. Wie bekannt, hat man das chromsaure Bleioxyd in neuerer als besonders geeignet für die Analyse sehr kohlenstoff- her Substanzen empfohlen, da die Verbrennung des Kohlen- es dadurch leichter geschieht als durch Kupferoxyd, z. Th. olge dessen, dass man durch sehr starke Erhitzung gegen Ende die Entwickelung von Sauerstoff in der Masse be- ken kann; und für genaue Analysen *chlorhaltiger* organi- r Stoffe ist dieses Salz sogar unentbehrlich, da die An- dung des Kupferoxyds den Uebelstand herbeiführt, dass das

erzeugte Wasser mit Chlorkupfer verunreinigt wird, so folglich die Menge des Wasserstoffes zu hoch ausfällt.

Obgleich ich mich öfter überzeugt habe, dass man die A lyse einer chlorhaltigen Kohlenstoffverbindung durch Kupfer allein mit vieler Genauigkeit ausführen kann, wenn man gehörig lange Schicht Kupferoxyd vorlegt, die nicht bis starken Glühen erhitzt wird, so halte ich doch die Anwen des chromsauren Bleioxyds dabei für sehr vortheilhaft machte bei dieser Gelegenheit Gebrauch davon.

Die Kohlensäure wurde übrigens in Kalilauge aufgefa und der letzte Rest davon auf die gewöhnliche Weise d einen Luftstrom ausgetrieben. Das Verbrennungsrohr wa eine abwärts gebogene Spitze ausgezogen, Korkstöpsel wu nicht angewendet. Zur Entfernung jeder Spur von Wa wurde die eingebrachte Masse auf die bekannte Weise d Erhitzen im Wasserbade und Auspumpen getrocknet.

D. 1,334 Gr. Acechlorplatin gaben 0,947 Gr. Kohlensä 0,3425 Gr. Wasser. Diess giebt für 100 Theile

Kohlenstoff 19,6300
Wasserstoff 2,8553.

E. 1,248 Gr. Acechlorplatin gaben 0,8625 Gr. Koh säure und 0,3305 Gr. Wasser. Diess sind in 100 Theilen

Kohlenstoff 19,2210
Wasserstoff 2,9408.

Diese Versuche ergaben also für 100 Theile Acechlorplati Mittel:

Platin	63,5883
Chlor	19,1010
Kohlenstoff	19,4260
Wasserstoff	2,8980, folglich
Sauerstoff	4,9867.

Nun ist aber

$$\frac{53,5883}{1233,60} = 0,04345 = 1.$$

$$\frac{19,1010}{221,325} = 0,086299 = 2.$$

$$\frac{19,426}{76,437} = 0,25415 = 6.$$

$$\frac{2,898}{6,2398} = 0,46444 = 10.$$

$$\frac{4,9867}{100,00} = 0,049867 = 1.$$

e daraus berechnete Elementarzusammensetzung des Ace-
platins ist also:

1	At. Platin	=	1233,260
2	At. Chlor	=	442,650
6	At. Kohlenstoff	=	458,622
10	At. Wasserstoff	=	62,398
1	At. Sauerstoff	=	100,000
			2296,930.

100 Th. Acechlorplatin giebt diess:

Pl. 53,6920
Ch. 19,2710
C. 19,6660
H. 2,7166
O. 4,3537.

stimmt, wie man sieht, sehr genau mit den angeführten
aten des Versuchs überein.

Nehmen wir an, zu einem Atom Aceton gehören $6C12H_2O$,
terscheidet sich der mit 1 At. Platinchlorür verbundene
xycarbonstoff durch eine Menge von Wasserstoff und Sauer-
welche Wasser bilden. Nach Kane*) entsteht eine solche
ıdung unter andern durch Einwirkung von Schwefelsäure
ceton, und sie konnte im freien Zustande erhalten wer-
Sie verhält sich, ihrer Zusammensetzung nach, zum Aceton
er Aether zum Alkohol. Denkt man sich das Aceton als
t dieses Acetonäthers oder, wie ihn Kane nennt, des Me-
yds, folglich $= C_6H_{10}O + H_2O$, so kann man die Wirkung
hen Platinchlorid und Aceton zum Theil darin suchen,
lie zwei Atome Chlor, welche 1 Atom Chlorid verliert,
nit 2 At. Wasserstoff und 1 At. Aceton vereinigen, so
ieses eine eigenthümliche Verbindung wird $C_6H_{10}O_2$, wäh-
er dabei gebildete Chlorwasserstoff ein anderes At. Aceton
Katalyse zerlegt, in Wasser und Mesityloxyd, welches
t Platinchlorid die neue Verbindung $C_6H_{10}O + Pl.Cl_2$ erzeugt.

An dem angeführten Orte.

Ebenso wie die hierbei entstandene Platinverbindung in ihrer Zusammensetzung von der unterscheidet, welche der Einwirkung zwischen Alkohol und Platinchlorid entsteht, unter andern dadurch, dass das Chlorür einen oxydirten organischen Stoff aufnimmt, während es sich in dem brennbaren Platinchlorür nur mit einem Kohlenwasserstoff verbindet, so scheint sich auch kein Acetonaldehyd zugleich mit dem Acechlorplatin bilden können, während hingegen die Bildung des brennbaren Chlorüplatins beim Alkohol immer mit der Bildung von Alkoholaldehyd vergesellschaftet ist, denn nach Kane ist jenes Al[illegible] $= C_6H_6+O_2$.

Die Existenz der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ ist indessen nicht erwiesen, und wie das ganze Verhalten des Al[illegible] eben so gut erklärt werden kann, wenn man annimmt, d[illegible] ein Doppelhydrat von C_4H_8 sei, als wenn man annimmt, er das Hydrat des Oxydes $C_4H_{10}+O$ sei, so kann man das A[illegible] auch wohl betrachten als ein Doppelhydrat von einem K[illegible]wasserstoff C_6H_8, oder vielleicht als das einfache Hydrat von [illegible] und hier scheint noch die letztere Hypothese den Vorz[illegible] verdienen. Nach Kane giebt es nämlich einen solchen K[illegible]wasserstoff (das Mesitylen), der gleichfalls bei der Behandlu[illegible] Aceton mit einer gewissen Menge Schwefelsäure erzeugt [illegible] Und wird nun das Aceton angesehen als $C_3H_4+H_2O$, so [illegible] man das Acechlorplatin betrachten als $(PtCl_2+C_3H_4)+([illegible]$ $+H_2O)$, dadurch erzeugt, dass 2 At. Chlor bei der B[illegible] von Salzsäure mit 2 At. Wasserstoff aus 1 At. Aceton, [illegible] Sauerstoff auf dasselbe übergetragen und Acetonaldehyd [illegible] bildet habe, während die Salzsäure 1 At. Aceton durch [illegible]talyse in Wasser und Mesitylen zerlegt hat, welches l[illegible] mit 1 At. Platinchlorür und 1 At. unverändertem Aceto[illegible] Acechlorplatin liefert, so dass also die Wirkung durch fo[illegible] Gleichung dargestellt werden kann:

$$PlCl_4+3(C_3H_4+H_2O) = Cl_2H_2+C_3H_4O+[(PlCl_2+C_3[illegible]$$
$$(C_3H_4+H_2O)]+H_2O.*)$$

---

*) Anstatt wie nach der ersten Theorie, durch die Gleich[illegible] $Pl.Cl_4+C_6H_{12}O_2+C_6H_{12}O_2 = Pl.Cl_2+C_6H_{10}O_2+H_2Cl_2+C_6H_{10}O$[illegible] wobei man die Bildung eines Körpers annehmen muss, dess[illegible] istenz noch nicht nachgewiesen worden ist.

Hierbei verdient noch, rücksichtlich der Zusammensetzung brennbaren Chlorplatins aus Alkohol, beachtet zu werden, wenn man Aetherin in demselben annimmt, dann 2 At. nchlorür mit 1 At. desselben verbunden sein müssen, so diese Verbindung in die Reihe der sogenannten Weinvefelsäure und der damit verwandten Körper kommt; wo-n 1 At. Acechlorplatin, wenn darin Mesitylen angenommen , auf 1 At. davon (entsprechend 1 At. Aetherin) nur 1 Platinchlorür enthält, aber statt des andern Atoms ein At. sserstoffoxyd. Vielleicht steht in jedem Falle der Unter-ed hinsichtlich der Anzahl dieser Zusammensetzungsglieder Verbindung mit der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sie bindungen mit den Chlorüren eingehen, ja ich habe sogar, h mehrere hierüber angestellte Versuche (von denen ich bei rer Gelegenheit reden werde), Ursache zu zweifeln, dass Acechlorplatin damit wirkliche, dem brennbaren Chlorplatin prechende Doppelverbindungen geben könne.

Was übrigens die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid Aceton betrifft, so entsteht dabei eine grosse Menge von en, aber einige von diesen entstehen ganz sicher durch eine ndere Wirkung der gebildeten Salzsäure auf einen Theil on, und überdiess vielleicht auf einige der Producte. Fer-n Aufschluss hierüber erwarte ich durch Versuche mit Destillat und dem Platinharz, von denen hier schon Einiges führt werden soll. Zuvörderst indessen muss betrachtet wer-, was das Acechlorplatin bei seiner trocknen Destillation bei der Destillation mit Wasser liefert.

Platincarburet.

Bei ungefähr 200° wird, wie schon erwähnt, das Ace-platin zerstört. Bei 215° begann in einem pneumatischen llationsapparat eine schwache Gasentwickelung; bei 240° die Gasentwickelung ziemlich lebhaft, und es ging dabei raungefärbtes Liquidum über. Diess ging bei ziemlich lang-gesteigerter Hitze bis 275° gleichmässig fort; einige Male hien in dem Apparate eine in ätherartigen Streifen herab-ende farblose Flüssigkeit. Bei 300° war die Entwickelung Gas und der braunen Flüssigkeit viel reichlicher. Endlich

wurde sowohl die Gasentwickelung als auch die Bildu
Liquidums höchst gering, bei diesem Wärmegrade des Oe
von dem alle die hier angeführten Wärmegrade gelten.
wurde der Apparat im Sandbade einer bis zum Glühen
gerten Hitze ausgesetzt. Die Gasentwickelung wurde
wieder lebhaft, und es bildete sich bei diesem letzten
vollständig so viel Gas, als bei der Erwärmung im O
Die Erzeugung der Flüssigkeit war indessen in diesem Z
viel geringer. Als endlich auch die lebhafte Glühhitz
Gas mehr erzeugte, wurde die Operation unterbrochen
Rückstand wurde nicht eher an die Luft gebracht, als
vollkommen abgekühlt war.

Das braune Destillat, welches so salzsäurehaltig wa
es selbst an der Luft rauchte, sonderte beim Schütteln mi
ser einen öligen Körper ab, welcher auf der wässrigen
sigkeit schwamm: er besass einen harzigen, zugleich abe
rischen Geruch. Dem Maasse nach war diese Flüssigkeit
tend geringer, als die, woraus sie abgeschieden war.

Das entwickelte Gas war ein Gemenge von vieler
säure, einem brennbaren Gase, welches wahrscheinlich
ter Kohlenwasserstoff war, und einer Spur von Kohlens

Der Rückstand war schwarz, in einem etwas zusa
gesinterten Zustande und ohne die geringste Spur von
mengtem metallischen Platin. Es zeigte sich bald, dass
Kohlenstoff und Platin enthielt, und die Langsamkeit, m
cher er an der Luft verbrannte, deutete darauf hin,
kein blosses Gemisch dieser beiden Stoffe war. Er
wahres Carburet des Platins, eine Verbindung, welch
so viel ich weiss, vergebens auf eine andere Weise her
bringen gesucht hat.

Das Gewicht des der Destillation unterworfenen Ac
platins betrug 1,689 Gr., das Gewicht des erhaltenen
stoffhaltigen Rückstands war 1,0205 Gr. Das davon
Verbrennung abgeschiedene metallische Platin wog 0,90
Also ist das Gewicht der aus dem Kohlenstoffplatin fortg
ten Menge 1,0205—0,907=0,1135. Diess giebt für 1
Kohlenstoffplatin:

Platin 88,878
Kohlenstoff 11,122.

Nun ist aber $\frac{88,878}{1233,260} = 0,072068$

und $\frac{11,12}{76,437} = 0,14550$

und endlich $\frac{0,14550}{0,072068} = 2,001.$

ist das Kohlenstoffplatin, welches auf diese Weise aus echlorplatin entstanden ist, PtC_2, oder eine Verbindung em Atom Platin und zwei Atomen Kohlenstoff.

einer kleinen Retorte wurden 3,161 Gr. des im Vacuum ıcten Acechlorplatins abgewogen. Die Retorte, an eine m Ableitungsrohre versehene Vorlage angepasst, wurde, sehr langsam, über freiem Feuer erhitzt, zuletzt jedoch ftig, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Die Mün- r Retorte, der Hals und der Tubulus wurden sehr sorg- it Papier, das mit Aceton befeuchtet war, ausgewischt lann mit trocknem Papier ausgetrocknet, von Neuem er- nd mit Papier ausgetrocknet. Nun wurde gewogen, wieder erhitzt und mit einer Röhre ausgesogen: Alles höchsten Genauigkeit. Der Rückstand (Kohlenstoffpla- g 1,919 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Kohlenstoffplatin = 60,708.

ner erste Versuch gab auf 100 Th. Acechlorplatin

Kohlenstoffplatin = 60,017.

ttel davon ist = 60,362,

:h der Annahme, dass diess Kohlenstoffplatin PtC_2 sei, 100 Th. Acechlorplatin 60,347 Kohlenstoffplatin hinter- Da nun in 100 Th. Acechlorplatin, folglich in 60,362 Th. toffplatin, 53,692 Th. Platin enthalten sind, so enthal- Th. Kohlenstoffplatin

Platin 88,959
Kohlenstoff 11,041.

echnung giebt

Platin 88,971
Kohlenstoff 11,029.

ı Gewissheit darüber zu erlangen, dass jener Rückstand ı Chlor sei, glühte ich eine kleine Menge davon, welche

sehr sorgfältig mit feingeriebenem reinen Kalk vermisch stark und lange Zeit; darauf wurde die Masse mit S säure ausgezogen und mit salpetersaurem Silberoxyd ver es zeigte sich aber erst nach längerer Zeit kaum eine deutende Trübung.

Nach der angeführten Voraussetzung, dass die Zus setzung des Acechlorplatins $(PtCl_2+C_3H_4)+(C_3H_4+H_2$ haben wir von den Erscheinungen bei der trocknen Des die Theorie: dass die 2 At. Chlor sich mit 2 At. Was des ersten Hauptgliedes verbinden, während 2 At Koh desselben Gliedes von dem Platin aufgenommen werde dritte At. Kohlenstoff verbindet sich mit den übrig gebl 2 At. Wasserstoff zu ölbildendem Gase, welches durch selwirkung mit dem einen At. Wasser des andern Haupt in Sumpfgas und Kohlensäure verwandelt wird; die ge Salzsäure geht zum Theil im freien Zustande fort, zum wirkt sie auf das übrige Mesitylen ein.

Königswasser zerlegt beim Digeriren mit Kohlenstof dasselbe.

Es wurden 1,2425 Gr. Platincarburet mit mehrern nen Königswasser digerirt, bis die Einwirkung vorüber und darauf durch Kochen mit Wasser und passendes Ab gewaschen. Obgleich die Farbe und die saure Reacti Wassers schon verschwunden waren, so zeigten sich doch während des Eindampfens, weshalb das Auskochen mit W wieder erneut wurde. Nun zeigte sich im Eingedampften Spur von etwas Aufgelöstem. Die völlig eingetrocknete, p erwärmte Masse wurde beim Abkühlen in das Vacuum Schwefelsäure gebracht. Sie wog 0,1535 Gr. und war schwarz. Sie wurde nun im Tiegel verbrannt. Der Rück dessen Gewicht 0,008 betrug, war ein grauschwarzer und verhielt sich wie Platin. 1,2425 Gr. Platincarburet also 0,1527 Gr. Kohlenstoff gegeben, und diese betrag 100 Theile

Kohlenstoff 12,29.

Wahrscheinlich war noch ein wenig Chlorplatin zurü blieben.

Auch beim Glühen mit Kalkhydrat in einer Retorte Acechlorplatin einen Rückstand von Kohlenstoffplatin; d

t scheint dabei Aceton zu enthalten, aber ausserdem noch n andern Stoff. Wenn die Masse bei steigender Wärme ehört hat eine tropfbare Flüssigkeit zu geben, so liefert sie, fortgesetzter Erwärmung, noch lange Zeit ein brennbares , ein Verhalten, welches gleicher Weise mit der angenomme- Zusammensetzungsart übereinstimmt.

Aceplatinoxydul.

Bei der Zersetzung des Acechlorplatins durch blosses Ko- mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Kör- erhalten, welcher zum Wenigsten analog mit dem ist, eher bei der Behandlung des Platinchlorür mit Alkohol, unter mehrern Umständen aus dem brennbaren Chlorplatin ch Alkohol erhalten wird. Dieser Körper (welchen ich in ner Abhandlung: „*De chlorido platinae et Alkohole vini sese cem permutantibus etc. Havniae 1830*" *sedimentum platini- nigrum* genannt habe,) ist vielleicht wesentlich eine Ver- ung von Platinoxydul mit Aetherin; da er indessen immer mehr oder weniger metallischem Platin vermengt erhalten d, so ist es unmöglich, etwas durch die Analyse darüber zu immen. Aus dem Acechlorplatin indessen wird er gewöhn- auf die angegebene Weise ohne eine Spur von eingemisch- metallischen Platin erhalten. Ich will ihn, wenigstens bis Weiteres, *Aceplatinoxydul* nennen.

Gleich wie jener Niederschlag verbrennt er bei einiger Er- ung mit einem heftigen Knistern und einem nicht unbeden- en Knall; die Entzündung erfolgt schon sogar, wenn man, dem er im Vacuum getrocknet worden ist, die Luft schnell die Glocke einströmen lässt und also durch schnelle Ab- tion von Luft eine Wärmeentwickelung herbeiführt. In der t auf eine passende Weise mit Alkohol in Berührung ge- ht (z. B. wenn man eine dünne Lage davon auf Papier gt, welches mit Alkohol befeuchtet ist), brennt er auf elbe Weise ab und entflammt gewöhnlich auch den Alkohol urch; reines Aceton und Aether haben diese Wirkung nicht. Aceton gab er zwar nicht sogleich, aber nach 24stündigem hen eine etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, obwohl sich wenig aufgelöst haben konnte. Concentrirte Salzsäure gab Stehen und bei der Digestion mit derselben eine röthlich- ne Flüssigkeit, aber das Pulver war nicht vollkommen un-

löslich darin. Salpetersäure wirkte nicht lebhaft dara
Selbst nach längerer Digestion mit Königswasser bleibt ein
mit gelblicher Farbe ungelöst, während sich ein anderer
mit derselben Farbe auflöst.

Die Erscheinungen und die näheren Umstände bei
Entstehung ergeben sich aus folgendem Versuch, wobei
gleicher Zeit das Verhältniss zwischen der Menge de
ductes und dem angewendeten Acechlorplatin zu bes
suchte.

Es wurden 3,8415 Gr. Acechlorplatin mit Wasser
rührt und zugleich mit einer grössern Menge desselbe
gefähr 40 Theile Wasser auf 1 Theil Salz) in einem la
sigen Kolben gespült. Ein wenig löste sich mit gelber
auf, jedoch schon nach ½ Stunde begann die Flüssigkeit
Stich in das Braune anzunehmen. Den Tag darauf w
stark braun, und selbst von dem Ungelösten hatte etwa
bräunliche Farbe angenommen. Der Kolben wurde nun,
dem er mit einem Destillationsrohr an eine Vorlage ange
war, durch Anwendung eines starken Chlorcalciumbad
hitzt. Die darin befindliche Masse hatte schon bei eine
Kochpuncte nahen Temperatur fast vollständig eine
Farbe angenommen. Beim fortgesetzten Kochen wurde d
gelöste schwarzbraun gefärbt. Es zeigte sich kein be
res Aufschäumen, und es konnte keine Gasentwickelung
deutlich beobachtet werden. Einige Zeit behielt die übe
festen Niederschlag stehende Auflösung eine braune abe
sehr starke Farbe; als indessen das Kochen nach einem
maligen Zusatze von neuen Portionen Wasser fortgedauert
und einmal bis fast zur Trockne fortgesetzt worden w
war auch die überstehende Flüssigkeit vollständig entfär
klar geworden. Das, was sich von dem festen Körper
an das Glas festgesetzt hatte, wurde davon abgelöst u
eine passende Weise in der Flüssigkeit vertheilt und
einige Zeit damit gekocht. Die zuletzt über dem kohlsc
zen Pulver stehende Flüssigkeit wurde eingedampft u
dabei einen sehr unbedeutenden Rückstand, welcher dem
gen Festen hinzugefügt wurde.

Die saure ungefärbte abdestillirte Flüssigkeit hatte
acetonartigen, aber, wie es schien, noch eigenthümlichen G

zuerst übergegangene Portion wurde bei längerem Stehen as milchicht; da indessen das Ganze, welches natürlich sehr serhaltig war, zu einer genügenden Untersuchung nicht hinchte, so wurde sie nicht weiter angewendet.

Das schwarze pulverförmige Product wurde auf einem gegenen Filter mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis das chlaufende nicht mehr eine Spur von einer sauren Reaction gte. Es wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure getrock- und die Luft vorsichtig hineingelassen.

Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Aceplatinoxydul g 2,23 Gr., was auf 100 Theile Acechlorplatin ausmacht

Aceplatinoxydul 58,05.

Bei dem andern Versuch, wie dieser angestellt, nur dass das ver in einem zuvor gewogenen Kolben ausgewaschen und h gehöriger Reinigung der Aussenseiten, in diesem getrocknet gewogen wurde, gaben 0,9905 Gr. Acechlorplatin 0,581 Gr. platinoxydul, was auf 100 Theile von jenem ausmacht

Aceplatinoxydul 58,658;

als Mittelzahl hat man also 58,354.

nun in 100 Theilen Acechlorplatin 53,692 Platin sind, so lt man für 100 Theile Aceplatinoxydul

Platin 92,01.

Uebrigens hoffe ich sobald als möglich diese interessante Verbung einer vollständigen Analyse und im Ganzen einer ausrlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich hoffe um so mehr hierzu in den Stand zu kommen, es höchst wahrscheinlich derselbe Stoff ist, den man in sehr chlicher Menge erhält, wenn der oben angeführte wässrige zug des Platinharzes, nachdem er Acechlorplatin gegeben , einer Erwärmung unterworfen wird.

Wird nämlich diese dunkelbraune Flüssigkeit in einem Destillationsapparat erhitzt, so entsteht sehr bald ein lebhaftes Brau- und Schäumen in der Masse, wobei eine salzsäurehaltige ssigkeit übergeht, die ausser unverändertem Aceton noch n eigenthümlichen Stoff enthält; eine wirkliche Gasentwicke- g habe ich nicht wahrnehmen können. Nach einer kurzen t hat sich ein schwarzer pulverförmiger Körper in grosser nge ausgeschieden, und nachdem fast die Hälfte der Flüskeit abdestillirt war, war der Rest derselben gewöhnlich

farblos. Der ausgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Körper verhielt sich in der Wärme und gegen Alkohol u. s. w. ganz wie jener, welcher bei der Behandlung von reinem Acechlorplatin mit Wasser erhalten worden war. Es muss bemerkt werden, dass er auf diese Weise leicht mit metallischem Platin verunreinigt erhalten wird, und namentlich gegen Ende der Arbeit. Man muss ihn daher absondern, wenn die Flüssigkeit anfängt farblos zu werden.

Acechlorplatin mit Kalihydrat in Alkohol.

Bei Behandlung des Acechlorplatins mit einer alkoholischen Kaliauflösung erhielt ich einen schwarzen pulverförmigen Körper, welcher zwar Einiges mit dem Aceplatinoxydul gemein hatte, aber doch auch Verschiedenheiten von demselben zeigte.

Als nämlich eine Portion Acechlorplatin mit einer ziemlich starken und so gut wie farblosen Auflösung von Kalihydrat in Alkohol von 99° angerührt wurde, so erhielt ich eine braune teigartige Masse. Beim Erhitzen in einem Destillationsapparat wurde fast Alles schwarz. Es zeigte sich kein besonderes Schäumen und Brausen in der Masse. Nach dem Uebertreiben von ungefähr $\frac{1}{4}$ war ein kohlschwarzes Pulver und eine darüberstehende braungelbe Flüssigkeit gebildet worden. Nach fortgesetzter Destillation und bei Zusatz von etwas mehr reinem Alkohol war die Flüssigkeit nur wenig gefärbt. Nach dem Abgiessen wurde das Pulver mit Alkohol, dem ein wenig Salzsäure beigemengt war, ausgewaschen und dann vollständig mit kochendem Wasser.

Der auf diese Weise erhaltene, gehörig getrocknete schwarze Körper schien von eingemengtem metallischen Platin frei zu sein. Beim Erwärmen und gegen Alkohol verhielt er sich wie das Aceplatinoxydul, und mit Aceton entzündete er sich nur wenn diesem ein wenig Alkohol beigemengt war. Salzsäure wirkte jedoch nur unbedeutend darauf ein, und Königswasser löste dagegen bei der Digestion das Ganze leicht auf. — Ist er vielleicht als Folge der Einwirkung des abfiltrirten Alkohols eine sauerstofffreie Verbindung des Platins mit einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff? —

Das hierbei erhaltene Destillat roch nach Salzäther, hatte aber ausserdem noch einen besonderen Geruch.

chlorplatin in Aceton gelöst mit Ammoniak.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine klare Auflösung Acechlorplatin in Aceton, die mit Wasser, oder noch besser Eis, umgeben ist, so scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter er in Gestalt eines hellgelben krystallinischen Pulvers ab. h fortgesetztes Hineinströmen von Ammoniak löst sich die- wieder auf, und selbst bevor die Auflösung mit Ammoniak tigt ist, wird eine klare, etwas bräunlichgelbe Flüssigkeit ten. Unterwirft man diese im Wasserbade und bei ge- Hitze der Destillation, so geht zuerst unter Entwickelung Ammoniakgas ein mehr oder weniger ammoniakalisches n über; dieses wird durch Wasser nicht im Geringsten t. Wird dieses Destillat abgesondert, und setzt man, der Geruch nach Ammoniak bedeutend sich verloren hat, Destillation weiter fort, so bekommt man anfangs eine un- bte Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser sehr icht wird; darauf, bei der Destillation in einem Bade von concentrirten Chlorcalciumlösung, erhält man eine gelb bte Flüssigkeit, welche, mit Wasser vermischt, einen dar- chwimmenden öligen Körper giebt; bei bedeutend stärkerer me und bei einer starken Neigung des Retortenhalses be- t man einen braungelben etwas dickflüssigen Körper, der Wasser eine bedeutende Menge des öligen Körpers ab- det.

Der Rückstand wurde dabei mehr und mehr dickflüssig von braungelber Farbe; bald darauf begann ein körnig kry- nischer röthlichbrauner Körper sich daraus abzusetzen. man ihn nun stehen, und vermischte man die abgekühlte, jenem festen körnigen Körper und einem dicken rothbrau- Sirup bestehende Masse mit Aether und rührte beide gut zu- en, so erhielt man eine röthlichbraun gefärbte Auflösung einen gelbbraunen unauflöslichen Körper, welcher, mit Aether nge gewaschen, bis dieser beinahe nicht mehr gefärbt e, und darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, reine gelbe Farbe und ein salzartiges Ansehen besass. Ich chne ihn für's Erste mit dem Namen *Acechlorplatin-Am- iak mit Aceton.* Das Aceton wirkt nur schwach darauf und er kann daher auch sehr gut durch dieses von jenem en Körper befreit werden. Alkohol hingegen löst ihn leicht

auf und Aether fällt ihn aus dieser Lösung, wenn er i
riger Menge zugesetzt wird. Von Wasser wird er na
leicht und in sehr grosser Menge aufgelöst und hefer
eine braungelbe Flüssigkeit. Beide Auflösungen reagiren
wenn das Salz lange im Vacuum über Schwefelsäure
den hat, stark alkalisch, obwohl sie nicht ammoniakalis
chen. Die wässrige Auflösung kann selbst bis zur
eingedampft werden, ohne eine Abscheidung oder so
Zeichen der Zersetzung wahrnehmen zu lassen. Die w
Auflösung giebt mit einer gewissen Menge Kalilauge be
wärmen einen schwachen gelblichen Niederschlag, der
mehr Kali wieder verschwindet; dabei zeigte sich zum
sten nur eine sehr schwache Entwickelung von Am
Beim Liegen an der Luft nahm dieses Salz bald an den
sten Kanten der Masse eine braune Farbe an und zugle
Anschen eines beginnenden Zerfliessens, es schien indes
beruhe diese Veränderung des Salzes mehr auf dem Sa
als auf dem Wasser in der Luft. Es schien mir als s
nige Portionen des Salzes diesen Veränderungen mehr
worfen gewesen als andere, und ich bin daher unsic
dieses Verhalten für den Körper wesentlich ist oder n
Folge der Einmengung eines fremden Stoffes. Beim
nimmt das Aceton mehr von dem Acechlorplatin-Am
auf, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das, was na
Auskochen mit vielen und ziemlich grossen Portionen
übrig geblieben war, verhielt sich in allen Beziehung
vorher, und ich konnte auch keinen besondern Unterse
dem bemerken, was durch Eindampfen der Auflösung
worden war.

Das Acechlorplatin-Ammoniak verkohlt sich bei de
nen Destillation, bedarf aber dazu einer ziemlich beträch
Hitze. Im offenen Feuer kann man es bis zum Ver
mit Flamme bringen, dann muss es aber, um diese zu
halten, wiederholt stark erhitzt, werden.

Eine alkoholische Auflösung dieses Salzes giebt m
alkoholischen Lösung des Platinchlorids einen sehr starke
lich-gelben Niederschlag, aber die darüber stehende F
keit ist noch gelb gefärbt und giebt mit Aether, obwohl
ringer Menge, einen hellgelben etwas schleimigen Nieder

ır, auf einem Filter getrocknet, sich an der Luft schnell in nen braunen theerartigen Körper umwandelt. Das mit Pla-ıchlorid Ausgefällte ist reich an einem kohlenstoffhaltigen örper.

Bei einigen Versuchen sammelte ich den Körper auf, wel-ıer sich zu Anfang des Einströmens von Ammoniakgas aus-heidet. Ich erhielt ihn nur in geringer Menge und hatte ıch nicht Gelegenheit zu entscheiden, ob er wesentlich ver-bieden sei von dem, welcher später auf die angeführte Weise halten wurde. Im ersten Augenblick konnte man ihn blos r Salmiak halten, nur mit einer Einmischung des andern Sal-s; aber er liefert bei der Destillation zu viel Kohle, und ese wiederum beim Verbrennen zu viel Platin, um dafür ge-ıten werden zu können. Er entsteht auch, wie leicht einzu-hen ist, wenn man zu einer Flüssigkeit, die durch anhalten-s Einströmen von Ammoniak wieder klar geworden ist, eine uflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt. Wie es scheint, hat diese Ausscheidung und die Wiederauflösung ihren Grund rin, dass das Acechlorplatin-Ammoniak in reinem Aceton hwieriger auflöslich ist, als in Aceton, welches eine gewisse enge jenes öligen Körpers enthält, der abgesondert oder er-ugt wird durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das auf-löste Acechlorplatin. Giesst man nämlich das erste, sehr ımoniakhaltige, aber nichts von dem Oeligen enthaltende De-llat zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so heidet sich dasselbe aus; setzt man aber hierauf, wenn auch sehr geringer Menge, das letztere ölartige Destillat hinzu, wird selbst die sehr getrübte Flüssigkeit vollkommen klar.

Jenen öligen Körper habe ich jedoch nur in ziemlich ge-ıger Menge erhalten und noch nicht in einen constanten Zu-ınd versetzen können. Er ist ziemlich schwer flüchtig, und s meiste wird erhalten bei der Destillation der ätherischen ler acetonigen röthlich-braunen Flüssigkeit, die bei der Be-ındlung des salzartigen Rückstandes mit Aether oder Aceton, ır Entfernung des braunen Stoffs, erhalten wird. Der grösste ıeil des Aceton kann mit Hülfe eines Destillirapparats mit m oben abgebildeten Rohre abgeschieden werden; den Rest nn man durch Wasser entfernen, aber das Oel selbst scheint rin ziemlich leicht auflöslich zu sein, besonders bei Gegen-

wart von mehr Aceton. Selbst als Rückstand von mehrer stillationen reagirt es stark alkalisch. Es lässt sich schwie Brand setzen, und die Flamme scheidet viel Russ ab.

Acechlorplatin mit einer alkoholischen Am niaklösung.

In Alkohol von 98° Tr., welcher mit trocknem Amm gas gesättigt worden war, wurde eine Portion Acechlo vertheilt; es löste sich darin mit röthlichbrauner Farbe au einem gewissen Verhältniss war die Flüssigkeit neutral; dann wurde zuletzt ein Ueberschuss der ammoniakalischen sigkeit angewendet; beim Filtriren blieb eine höchst un tende Menge von Ungelöstem zurück. Die röthlichbraune lösung wurde sofort mit einer grossen Menge Aether ge telt. Dabei sonderte sich ein Körper in Gestalt grosser Flocken ab, ebenso wie bei der Darstellung des Acechl tin-Ammoniaks mit Aceton, nur vielleicht ein wenig meh färbt, und die darüber stehende Flüssigkeit, welche a bräunlichgelb war, wurde beim Auswaschen mit mehrern tionen Aether zuletzt so gut wie farblos und hinterliess Verdunsten so gut wie nichts. Nun wurde filtrirt un Aufgesammelte schnell im Vacuum über Schwefelsäure ge net. Es war nun eine hellgelbe lose Masse, nur hie u war an den Kanten etwas von der braungelben klebrigen stanz zum Vorschein gekommen, ebenso wie bei dem Sal telst der Acetonlösung. Sie löste sich sehr leicht in W wenigstens theilweise in Alkohol, wurde aber davon we niger schnell und reichlich aufgenommen, als das Salz mit ton-Ammoniak. Bei einem andern Versuch, der mit einer grössern Portion angestellt wurde, verhielt sich Alles, w eben angegeben ist, nur mit dem merkwürdigen Unters dass, obwohl alle Materialien so wie alle Umstände die waren, ausgenommen vielleicht, dass im Verhältniss etwas Ammoniakflüssigkeit als beim ersten Versuch angewendet den war, jetzt ein dunkelrother salzartiger Körper in nich beträchtlicher Menge in der alkoholischen Ammoniakflüs ungelöst zurückblieb. Dieses rothe Salz war an der Lu veränderlich, in Wasser vollständig unauflöslich; beim E damit wurde es schwarz, ungefähr wie Acechlorplatin. A

n nicht darauf einzuwirken, kochender Alkohol nur ach. Aceton wirkte mehr, so dass die Flüssigkeit sich er färbte, aber gelb; sehr bald indessen wurde bemerkt, zu vollständiger Auflösung sehr viel Aceton erforderlich würde, wenn diese überhaupt erfolgen kann. Die ziem- stark gefärbte gelbe Flüssigkeit gab beim Eintrocknen sehr g von dem gelben Körper. Durch Wasser wurde die nlösung nicht trübe. Selbst ziemlich starke Salzsäure t wenig oder gar nicht auf das rothe Pulver bei der ge- nlichen Temperatur; beim Kochen hingegen löste sie es ständig, aber auch mit gelber Farbe auf. Es liess sich ders leicht entzünden und brannte mit stark leuchtender me, welche in's Grüne spielte, weiter fort, selbst wenn die e aus der Spiritusflamme entfernt wurde. Bei der trock- Destillation gab es erst bei starker Hitze ein salmiakartiges mat in bedeutender Menge, ein wenig einer farblosen, nach on riechenden Flüssigkeit und einen kohligen, nicht me- chen Rückstand, welcher an der Luft zu Platin verbrannte.

Das bei diesen Versuchen auf die beschriebene Art erhal- gut ausgewaschene und getrocknete gelbe Acechlorplatin- moniak verhielt sich wie das aus dem ersten Versuche; schien es weniger veränderlich an der Luft zu sein.

Sowohl die alkoholische und ätherische Flüssigkeit, aus denen s Salz ausgefällt worden war, als auch der zu dem Aus- chen angewendete Aether gaben ein Destillat, worin zu r Zeit beim Vermischen mit Wasser etwas von dem öl- en Körper entdeckt werden konnte, den man bei der Be- ng des Salzes mit Aceton-Ammoniak bekommt.

chlorplatin mit wässriger Ammoniakflüssigkeit.

Das Acechlorplatin wurde mit sehr wenigem wässrigen Am- ak angerührt; dadurch wurde eine anfangs gelbe, dann röth- raune Flüssigkeit erhalten, während ein Theil ungelöst . Gegen den Geruch war die Flüssigkeit neutral, nicht gegen die Probefarben. Sowohl bei mehr Wasser, uch bei mehr Ammoniak, oder auch bei mehr Salz blieb Theil desselben ungelöst; ausserdem fand ein acetonartiger ch statt. Nun wurde das Ganze, die bräunlichgelbe Auf-

lösung und das theilweise röthliche Pulver, der Destillat
terworfen. Dabei zeigte sich fast keine Farbenverän
vielleicht ausgenommen, dass es dabei schneller, aber w
als vorher, braun wurde; in der Retorte wurden deutlich
artige Streifen bemerkt. Als die Flüssigkeit ein wen
kocht hatte, war Alles vollständig aufgelöst zu einer hr
gelben Flüssigkeit.

Bei einem andern Versuch mit einer grössern Portion
sich gleichfalls diess Verhalten, dass nämlich bei gewö
Temperatur ein Theil ungelöst blieb, wiewohl eine grosse
Wasser hinzugefügt worden war, und dass bei anha
Kochen sich doch endlich Alles auflöste. Selbst nachd
Kochen einige Zeit gedauert hatte, besass das noch u
Pulver eine reingelbe Farbe. Es war ein merklicher
wohl nicht starker, Ueberschuss von Ammoniak angewand
den. Bald nachdem Alles gelöst war, hatte die Flü
eine etwas bräunlichgelbe Farbe, aber dieses Mal wur
beim fortgesetzten Kochen etwas dunkeler, und es sonder
obwohl in unbedeutender Menge, ein schwärzlicher Körp
Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit gab im Vacuum
Schwefelsäure eine dunkelbraune, spröde, nicht deutlic
stallisirte Masse. In Alkohol war sie wenigstens th
auflöslich, aber nur langsam und in geringer Menge. D
ses Mal erhaltene Destillat hatte zwar den ätherartigen
nicht gezeigt, indessen verrieth der Geruch ausser dem A
niak noch einen ätherischen Körper.

Acechlorplatin mit Ammoniakgas.

Reines gut getrocknetes Acechlorplatin wurde in
feingepulverten Zustande in einem ausgeblasenen Rohre,
herabgebogener Schenkel in einen Kolben ging, der mit
seitwärts ausgehenden angekitteten Leitungsrohre versehe
einem durch Kalihydrat gehenden Strom von Ammoniakg
gesetzt. Selbst nach lange dauerndem Hinüberströmen
das Salz so gut wie kein verändertes Aussehen, sel
starker Abkühlung des Rohrs; auch bei ziemlich starke
hitzung desselben zeigte sich nichts in dem Vorlage
Indessen, als das Salz lange Zeit dem Ammoniak au
gewesen war und nun genauer untersucht wurde, so z

wenigstens grossen Theils, in Wasser und in Alkohol lich, aber nur ziemlich wenig in Aceton. Die wässrige sung konnte ohne Zersetzung stark gekocht werden; bei trocknen Destillation gab das Salz in grosser Menge ein kartiges Sublimat.

Destillat von Aceton mit Platinchlorid.

Das bei der Behandlung des Aceton mit Platinchlorid zur ellung des Acechlorplatins u. s. w. erhaltene Destillat er- rt aus mehrern Gründen eine genauere Untersuchung. Bis habe ich nur wenig Zeit darauf verwenden können. Es et bei der Aufbewahrung, selbst sorgfaltig gegen Licht Luft geschützt, eine Veränderung, die mit sich bringt, dass ine ursprüngliche klare und farblose Beschaffenheit ver- und schwarzbraun und vollkommen undurchsichtig wird.

Platinharz.

Was endlich das in grösster Menge erhaltene Product be- welches ich *Platinharz* genannt habe, so bleibt auch da- och Manches zu bestimmen übrig; doch kann ich es nicht lassen, bei dieser Gelegenheit die wichtigsten von meinen ber gesammelten Erfahrungen anzuführen.

So wie man es nach der Ausscheidung des grössten Theils Acechlorplatins durch Krystallisation auf die oben zuletzt gebene Weise erhält, ist es sehr salzsaurehaltig und esst ausserdem eine nicht unbedeutende Menge von unver- rtem Aceton ein. In diesem Zustande erhält es sich bei gewöhnlichen Temperatur weich (von der Consistenz zwi- n Pech und Theer), und so behandelt mit Wasser giebt es mit brauner Farbe löslichen Theil ab; in dieser sauren ösung ist unter Andern, wie erwähnt, etwas Acechlorplatin elöst. Aus der in Wasser unauflöslichen, im Vacuum über wefelsäure und Kalk getrockneten, nun spröden, leicht zu er zerreiblichen Masse zieht Alkohol von 80° nur einen issen Theil aus, Alkohol von 93° einen grössern Theil, ab- er Alkohol noch einen Theil, Aether darauf einen andern l, Aceton (schon bei der gewöhnlichen Temperatur) von noch nicht unbedeutenden Rückstand noch einen Theil,

welcher grösstentheils durch Aether niedergeschlagen kann.

Aus dem Rückstande löst sich beim Kochen noch auf, und endlich bleibt eine schwarze Masse, welche in jenen Flüssigkeiten unlöslich ist. Alle Auflösungen sind oder weniger dunkelbraun und im Allgemeinen, selbst be nig aufgelöster Substanz, fast bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt bei der Betrachtung einer filtrirten Flüssigkeit vo gefähr ¼ Zoll im Durchmesser. Aus dem alkoholischen zug scheidet Wasser, aus dem Aetherauszug Alkohol un dem Acetonauszug Aether einen Theil aus, das erste mit grauschwarzen, schwarzbraunen oder selbst kohlschw Farbe. Die bei dem Auskochen mit Aceton erhaltene Auf enthält meist einen Theil Acechlorplatin; dieses wird aber, nach mehrmaliger Krystallisation, von etwas grünlich- Farbe erhalten. Auch ist in der Flüssigkeit, welche nach Fällen der mit kaltem Aceton ausgezogenen Auflösung m ther erhalten wird, etwas Acechlorplatin enthalten; vie nur in Folge davon hat dieser Niederschlag zuweilen eine stallinische Beschaffenheit, die übrigen sind schleimig. vorsichtigen Verdampfen gaben alle Auflösungen das Auf ohne bemerkbare oder wenigstens ohne bedeutende Verände Der Rückstand von den alkoholischen Lösungen wird s und vollständig von kaustischer Kalilauge aufgenommen von der ätherischen und der schwarze von der in Aceton dagegen nur wenig oder gar nicht davon aufgelöst. Al ben bei der trocknen Destillation Kohlenstoffplatin und ein welches zum Theil brennbar ist, so wie auch ein chlorh Destillat, welches entweder aus einem farblosen dünnflü und einem braunen oder gelben mehr oder weniger dünn gen Körper, oder beinahe nur aus dem letzten besteht. Rückstand des alkoholischen Auszugs schwillt beim Schm sehr bedeutend auf, der von den übrigen wenig oder Das erhaltene Kohlenstoffplatin verbrennt in der Luft mehr weniger langsam und lässt offenbar ungleiche Mengen Platin zurück.

Hiernach erscheint es gewiss, dass das rohe Plat 3 oder 4 verschiedene Stoffe enthält. Diese aber durch di geführten Mittel gehörig von einander getrennt zu erhalte

m möglich, theils weil, wie während der Arbeit zu beob-
ten ist, der eine mehr oder weniger, wenigstens gewöhn-
, den andern begleitet, theils weil sie während der Arbeit,
igstens theilweise, eine Veränderung erleiden, wie es scheint,
ch die Einwirkung der Luft; z. B. wenn man bei ununter-
chenem Ausziehen mit Alkohol, bei dem Auswaschen damit
beständig fortgesetztem Giessen auf ein Filter, am Ende
weit gekommen ist, dass das Abfliessende nur noch eine
braungelbe Farbe hat, und man den folgenden Tag wieder
ohol zugiesst, so bekommt man bald auf's Neue eine sehr
k gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit, aber nun ziemlich bald
der eine nur wenig bräunlichgelbe, und dieses wiederholt
nach neuem Stehen. Hat man sogleich, nachdem sich das Aus-
en mit Alkohol jenem Puncte genähert hat, Aether zum
ziehen angewandt und damit ohne Unterbrechung fortge-
e, bis dieser, der anfangs lange eine schwarzbraune Auf-
ng gab, nur schwach braungelb durchgeht, und darauf wie-
Alkohol zugegossen, so dauert es nicht lange, bis man da-
ch wieder eine Zeit lang eine stark gefärbte dunkelbraune
sigkeit bekommt, und wenn dieser (was jedoch nun ziem-
bald stattfindet) mit bräunlichgelber Farbe abläuft, und
dann auf's Neue Aether anwendet, so wird wieder eine
lang eine schwarzbraune Auflösung erhalten, und diess viel-
e Male. Bei den Ausziehungen mit Aceton nach der Be-
dlung mit Aether zeigt sich zum Theil etwas Aehnliches.
h habe ich diesem Verhalten nicht durch Ausziehungen bei
Siedehitze vorbeugen können. Und, wenn man die letzte
ziehung mit Aceton ausnimmt, so habe ich durch nichts den
ct erreichen können, bei welchem die Flüssigkeit farblos
hgeht.

Bei den Versuchen über das Verhalten eines Auszugs von
inharz in Alkohol oder Aceton mit Ammoniakgas habe ich
kungen erhalten, die vielleicht besser zum Zweck führen.
jeder Beziehung verdienen diese Erscheinungen mitgetheilt
werden.

Wird trocknes Ammoniakgas in einen stark dunkelbraunen
zug des Platinharzes, das ziemlich von freier Säure befreit
en ist, mit Alkohol geleitet, so entsteht bald ein reichlicher,
r, krystallinischer, pulverförmiger Niederschlag, der bei-

nahe das Ansehen von Chlorplatinammonium hat. Die a
moniak etwas übersättigte, filtrirte, noch stark gefärbte
schwarze Auflösung gab bei der Destillation bis auf
noch einen krystallinischen pulverförmigen Körper,
dasselbe Ansehen hatte wie der erste. Als die hiervo
trirte Flüssigkeit weiter abdestillirt und darauf mit Aeth
setzt wurde, so schied sich ein brauner krystallinischer
ab. Wenn die davon abfiltrirte dunkelbraune, ätherische
sigkeit noch weiter abdestillirt wurde (hier, wie überall
dem Wasser- oder Chlorcalciumbade), und man den
stand darauf mit Aether behandelte, so schied sich
unauflöslicher, fast schwarzer krystallinischer Körper ab.
dann die davon abfiltrirte, dunkelbraune, ätherische Auflö
Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, so blieb ein
sirupartige, durchsichtige Masse von rothbrauner Farbe zu
nach drei- bis viertägigem Stehen im Vacuum zu einem
tigen, spröden, rothbraunen, fast durchsichtigen Körper w
Alkohol aufgelöst und mit trocknem Ammoniakgas gesätt
übersättigt, gab sie noch, aber nur in sehr geringer
jenen gelben krystallinischen Körper. Die davon
Flüssigkeit liess beim Eintrocknen im Vacuum über Sc
säure eine rothbraune Masse zurück, die, wieder mit
ausgezogen, ein wenig von dem krystallinischen Körper
liess. Zu der abgeschiedenen rothbraunen, ätherische
lösung wurde Alkohol gesetzt, und diese Flüssigkeit au
mit trocknem Ammoniakgas übersättigt. Nun sch
nichts aus. Auch liess die bei dem Eintrocknen dies
lösung im Vacuum erhaltene Masse nichts zurück,
nun wieder mit Aether behandelt wurde, aber alles l
leicht zu einer vollkommen klaren, rothbraunen Flüssig
die beim Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure je
braune, durchsichtige, firnissartige, spröde Masse zurückl
so erhaltene Körper schien nun als ein bestimmter Stoff b
werden zu können; ich will ihn hier *indifferentes Pl*
nennen.

Die alkoholische Auflösung dieses Stoffes giebt mit
eine Ausscheidung von grossen Flocken mit gelbbraun
Er verhielt sich vollkommen neutral. Beim Versetzen m
säure wurde sie ein wenig dunkler gefärbt, aber ob

ng. Die alkoholische Auflösung giebt durch salpeter-
Silber sogleich nichts; aber beim Stehen des Gemisches
sich ein graugelber Körper in grosser Menge ab. Bei
cknen Destillation einer sehr kleinen Portion gab er bei
Hitze einen gelben harzartigen Russ und einen Dampf
rem, erstickendem Geruch. Von einer Salmiaksublimation
ch hier nichts beobachten. Der Rückstand war kohlig.
Spiritusflamme gebracht, verbrannte es leicht mit einer
uchtenden, aber dabei sehr stark russenden Flamme und
ber verhältnissmässig sehr wenig, Platin zurück.

geradezu mit Ammoniakgas ausgeschiedene Körper wurde
kohol von 93° ausgewaschen, darauf mit Alkohol von
r 60°, endlich mit Alkohol von 98°, und nun getrocknet.
ass nun eine reine und gleichförmig gelbe Farbe. Wurde
swaschen zum Theil mit Wasser vorgenommen, so wurde
zwar nur eine ziemlich schwach gefärbte gelbe Flüs-
erhalten, aber diese fing bald an in's Braune überzu-
so wie auch das Salz dann leicht, durch schnelles
en, einen Stich in's Braune bekommt. Wird mit Alkohol
orsichtig ausgewaschen, so kann man in der getrockne-
sse deutlich eine Einmischung von einem weissen salz-
Körper, der ohne Zweifel Salmiak ist, bemerken. Durch
Alkohol geschieht dessen Abscheidung langsam, aber
Anwendung eines stark verdünnten muss zuletzt ein sehr
angewendet werden, um der durch Einmischung von
sich zu erkennen gebenden Veränderung vorzubeugen.
kohol fährt fort mit einer gelben Farbe durchzulaufen,
das Salz darin nur schwer auflöslich ist. Dass aber
gemischte Salmiak weggewaschen ist, findet man leicht
alpetersaures Silberoxyd.

Wenn nämlich das Auswaschen auf die angeführte Weise
fortgesetzt worden ist, so wird eine stark gefärbte gelbe
ng von dem neuen Salz erhalten, welche weder durch
alz geradezu Chlor, noch durch eine alkoholische Lösung
atinchlorid, Ammoniak zu erkennen giebt. Denn das
giebt nicht die geringste Trübung, und salpetersaures
yd giebt bei gewöhnlicher Temperatur nichts, wenigstens
ungefähr halbstündigem Stehen des Gemisches. Wird
ses Gemisch erhitzt, so wird es erst ein wenig trübe und

bräunlich, darauf sehr stark, bis zur Undurchsichtigkeit braun, unter Ausscheidung von mehr oder weniger einem braunen Körper. Für sich erhitzt, ja selbst bei bestem Kochen stark eingedampft, erhält es sich dagegen vollkommen klar und nimmt erst nach einer sehr starken Concentration schwache Einmischung von Braun an. Und diese eingedampfte Flüssigkeit giebt sowohl mit Platinchlorid, als auch mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine höchst unbedeutende Trübung. Beim Eindampfen auf einem Ofen gab jene Flüssigkeit eine undeutlich krystallisirte, bräunlichgelbe Masse, die bedeutende Zerstörung andeutete. Setzt man starke Salzsäure zu der Auflösung, vor oder nach dem Zufügen des Silbersalzes, so wird sie bei Gegenwart von diesem allmählig wie von Chlorsilber. Diess geschieht noch schneller und beim Erhitzen mit Salpetersäure. Wird Salpetersäure durch Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd sehr stark hellbraun gefärbten Flüssigkeit gesetzt, so wird sie farblos und giebt einen sehr reichlichen Niederschlag von Silber. — Salzsäure allein zu der Auflösung gesetzt, keine Veränderung zu bewirken. Die wohl ausgewaschene getrocknete Salzmasse gab bei der trocknen Destillation erst bei starker Hitze, ein sehr reichliches, weisses, sublimirtes (Salmiak), ein farbloses Destillat und einen kohligen Rückstand, der heiss in die Luft gebracht zu Platinschwamm. Mit Aceton gab das wohl ausgewaschene Salz beim Kochen, nur eine äusserst schwache, gelblich gefärbte Flüssigkeit. In dem nicht ausgewaschenen (also salmiakhaltigen) Zustande dagegen wurde das Salz beim Kochen in sehr reichlicher Menge zu einer stark gelbgefärbten Flüssigkeit aufgelöst.

Unter Andern bei jenem Verhalten mit Silbersalz und Platinchlorid, welches andeutet, dass Chlor und Ammoniak auf die für organische Stoffe eigene Weise gebunden sind, dient dieses Salz gewiss noch eine genauere Untersuchung, die ich daher auch baldmöglichst auszuführen hoffe.

Wiewohl das Ansehen u. s. w. des Salzes, welches während der Destillation aus der von dem ersten Salz durch Kochung geschiedenen Flüssigkeit ausgeschieden hatte, Meinung veranlassen konnte, dass es im Wesentlichen

gleich sei, so ist solches doch nicht der Fall. Denn es sich vollständig durch kleine Portionen von theils schwa- und theils starkem Alkohol auf, und selbst die letzten züge, welche nur ein wenig bräunlichgelb waren, und welche so gut wie Alles aufgelöst wurde, gaben mit sal- saurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag. Das isch nahm auch beim Erhitzen nicht die rothbraune Farbe Die im Anfange des Auswaschens erhaltene stark braun- rbte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd auch reichlichen Niederschlag, nahm aber daneben, wiewohl ach, die rothbraune Farbe beim Erwärmen damit an.

Der allerletzte durch Aether aus dem stark abdestillirten t ausgeschiedene schwarze pulverförmige Körper (s. oben) mit Alkohol von 98°, besonders beim Kochen damit, eine gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Wasser verdünnen liess, ohne getrübt zu werden. Aber durch ampfen wurde eine bräunliche Masse erhalten, die mit ser eine brandgelbe Auflösung und einen schwärzlichen kstand gab. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung Wasser, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war, de eine trübe braune Flüssigkeit erhalten, die durch Fil- og eine klare bräunliche Auflösung gab. Bei dieser, wie bei der mehr oder weniger alkoholhaltigen, zeigte sich eigne Verhalten, dass sie beim Versetzen mit Salzsäure röthlichbraunen flockigen Niederschlag gab, der vorzüg- reichlich war, wenn die versetzte Flüssigkeit erhitzt wurde, wenn die Flüssigkeit vorher erwärmt worden war. Die stehende Flüssigkeit war nun fast farblos. Ganz dasselbe statt, wenn eine wässrige Kalilauflösung zugesetzt wurde, dass selbst bei anhaltendem Kochen sich etwas anderes te, als jener röthlichbraune flockige Niederschlag. Durch hen mit Kali gab die Flüssigkeit nur schwache Spuren Ammoniak. Durch salpetersaures Silber gab sie einigen erschlag, der sich beim Kochen vermehrte; aber dabei e sich überall nichts von jenem Uebergang in's Rothbraune.

Also auch durch diese Behandlungsweise sind in dem Platinharz, ausser dem übrig gebliebenen Acechlorplatin dem in Aceton unauflöslichen schwarzen Rückstand, wie heint, vier verschiedene Stoffe gefunden worden.

In dem Destillat von der, von dem zuerst ausgeschie Salze abfiltrirten Flüssigkeit habe ich zwar ein wenig von ölartigen Körper gefunden, aber die Menge war zu g um als durch das Ammoniak ausgeschieden betrachtet den zu können; am angemessensten betrachtet man i von der Spur von jenem ölartigen Körper herrührend, w gleichzeitig mit dem Aceton erhalten wird, und von de im Uebrigen unbedeutende Menge sich leicht in dem sehr sorgfältig gereinigten Präparate befinden kann.

Auch der Auszug des Platinharzes mit Aceton gi Ammoniakgas einen gelben, krystallinischen, salzigen N schlag.

Von dem rohen Platinharz habe ich eine Portion der nen Destillation für sich, eine andere mit Kalk un dritte mit Kalihydrat unterworfen. Es war dazu wie mit Wasser ausgezogen und darauf getrocknet worden, in pulverförmigem Zustande durch anhaltendes Stehen i cuum über Kalihydrat und Schwefelsäure.

Die Erhitzung geschah in einem pneumatischen D apparate im Oelbade. Bei etwa + 200° im Bade fin Gasentwickelung und ein Destillat an sich zu zeigen. fing die Masse an aufzuschwellen, und bald darauf (bei 230°) war sie zu einem beinahe 40 Mal grösseren U angeschwollen, als sie ursprünglich war, so dass i Masse ein paar Mal umrühren musste mit einem dur Tubulus der Retorte eingebrachten Platindraht, um das steigen zu vermeiden. Darauf (bei ungefähr 270°) sa wieder zusammen. Das Destillat war anfangs gelblich, wurde es braun und etwas dickflüssig. Die Gasentwic war noch nicht sehr lebhaft. Da diese, wie au Hervorbringung des Liquidums, bei etwa 300° nur g war, so wurde allmählig im offenen Feuer erhitzt, wob wohl die Erzeugung des Gases als auch die des Liq weit reichlicher wurde. Als die Masse nach längere fortgesetztem heftigen Glühen nur äusserst unbedeutend ausgab und wieder fest geworden war, unterbrach Glühen.

Das Liquidum roch zum Theil stark nach Sal und es schien dem von der trocknen Destillation des Ac

ns zu gleichen. Die Masse löste sich leicht vom Glase Sie bestand aus grösseren und kleineren, kohlschwarzen, glänzenden Stücken, im Ganzen dem Ansehen nach den kohlen ziemlich ähnlich. Sie war hart, aber ziemlich de.

Sie wurde nun feingerieben in eine kleine Porcellan-rte gebracht, an welche eine mit einem Gasleitungsrohre ver-se Vorlage gelegt wurde, und abermals einer steigenden e ausgesetzt. Eine Flüssigkeit zeigte sich nicht mehr, in der Weissglühhitze erschien eine grosse Menge Gas, he keine Spur von Salzsäure mehr enthielt, aber einen et-Kienrussähnlichen Geruch besass und mit hellleuchtender me brannte. Als selbst bei heftiger Weissglühhitze die Gas-ickelung aufhörte, wurde eingehalten, und als Alles darauf, dass Luft eindrang, abgekühlt war, wurde die Masse, die die geringsten Zeichen von Zusammenschmelzen zeigte, Leichtigkeit aus der Retorte genommen; im Ganzen besass asselbe Ansehen, als die eingefüllte.

Zu diesem Versuche waren 10,4975 Gr. des auf die gebene Weise behandelten Platinharzes angewandt. Der rig weissgeglühte Rückstand wog 4,498 Gr. Diess giebt 100 Theile Platinharz 42,85 Th. weissgeglühten Rück-es.

Von diesem wurden 1,198 Gr. in einem Platintiegel durch ltende Erhitzung in der Luft endlich vollständig verbrannt. Das icht des dabei erhaltenen Platins war 0,5465, was für 100 Platinkohle (so will ich jenen Rückstand nennen) giebt:

Platin	45,618
natürlich für Kohlenstoff . . .	54,382.

Nun ist $\frac{45,618}{1233,26} = 0,03699$

und $\frac{54,382}{76,437} = 0,71146$

endlich $\frac{0,71146}{0,03699} = 19,234.$

Ein anderer Versuch derselben Art gab ein damit gut einstimmendes Resultat. Ich bin ziemlich gewiss, dass die-Resultat so genau ist, wie es ein Versuch dieser Art ge-t. Da es aber ein Gemisch von mehreren Stoffen betrifft,

[illegible] Theil [illegible] Punct [illegible]

[illegible]

[illegible]

XXX.

Ueber die Verfälschung der fetten Oele.

Von

WILHELM DAVIDSON

zu Glasgow.

Mitgetheilt von der *Society of Arts of Scotland.*

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 250.)

Die Verfälschung der fetten Oele kommt sehr häufig vor d verursacht in vielen unserer Manufacturen bedeutenden haden; aber die Entdeckung des Betruges kann blos in einin Fällen mit Gewissheit gemacht werden, und in den meisten llen ist eine Untersuchung ihrer äussern Eigenschaften das zige Mittel, welches wir besitzen, um eine richtige Meinung fassen. Die unvollkommene Natur unserer Kenntniss von sem Gegenstande lässt sich theils aus der grossen Aehnlichit der verschiedenen Gattungen der fetten Oele hinsichtlich er chemischen Charaktere, theils aus der Schwierigkeit erren, sich unverfälschte Exemplare zu verschaffen. Es ist da- von Wichtigkeit, dass Versuche über diesen Gegenstand kannt gemacht werden; denn, so wenig Wichtigkeit sie auch d der Feststellung genauer Regeln zur Entdeckung der sehr hlreichen Verfälschungen haben mögen, so können sie doch ihrer endlichen Verbesserung einigermaassen beitragen. Vor gabe der angestellten Versuche werde ich die wichtigsten atsachen erwähnen, welche darüber aufgestellt worden sind.

Im Jahre 1819 gab Poutet eine Abhandlung über die erfälschung des Olivenöles heraus*). Er giebt an, dass das re salpetersaure Quecksilberoxyd das Olivenöl völlig fest mache, Oele aller Oelkörner dagegen flüssig lasse und rothgelb rbe. Er lehrt das saure salpetersaure Quecksilberoxyd durch ösen von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 350 spec. Gew. bereiten. 2 Drachmen dieser Auflösung sol- n in einem Fläschchen mit 3 Unzen Olivenöl gemischt, und Mischung soll eine oder zwei Stunden lang alle zehn Mi- ten geschüttelt werden. In mehreren Stunden, je nach der

*) *Annales de Chimie et de Physique, Bd. XII,* und *Journ. de Pharmacie, August 1819.*

Jahreszeit, gerinnt es zu einer gelblich-weissen Masse, u
nen vierundzwanzig Stunden ist es ganz fest und noch w
Wenn Olivenöl mit Oel von irgend einer Oelfrucht ver
ist, so wird es nicht ganz fest, sondern ein Theil bleib
sig, hat eine gelblich-rothe oder rothbraune Farbe, u
Menge desselben giebt die Menge des beigemischten Oe
Seitdem hat Boudet gezeigt, dass Castoröl, so wie Lesc
dass Mandelöl durch saures salpetersaures Silberoxyd fes
de. Die Anwesenheit von Castoröl kann jedoch dur
anderes Verfahren bestimmt werden, welches von Pl
und Rose zugleich entdeckt wurde, nämlich durch sein
löslichkeit in Alkohol von 0,817 spec. Gew. in allen V
nissen.

Rousseau hat auch ein Verfahren angegeben, u
Reinheit von Olivenöl aufzufinden, welches sich auf die
schaft des Olivenöls gründet, ein besserer Nichtleiter der
tricität als andere vegetabilische Oele zu sein. Er hat g
dass sein Leitungsvermögen 675 Mal geringer sei als
gend eines andern Pflanzenöles. Es muss aber erwähnt w
dass das Stearin von Thierfett dieselbe Eigenschaft
Felix Boudet gab im Jahre 1832 eine Abhandlung
worin gezeigt wurde, dass das Festwerden der Oele durc
res salpetersaures Silberoxyd von der darin vorkomm
salpetrigen Säure herrühre, und fand, dass ein Theil
Agens hinreicht, um 200 Theile Olivenöl in einen festen
per- umzuwandeln. Er bereitete die salpetrige Säure dur
silbern des salpetersauren Bleioxydes, und wegen ihrer F
tigkeit setzte er drei Theile Salpetersäure von 1,350 spec
ra, um sie weniger flüchtig zu machen. Er fand auch,
folgende Oele durch salpetrige Säure fest werden: d
süsser und bittrer Mandeln, das Oel der Haselnüsse, d
von *Anacardium occidentale*, Castoröl und das Oe
Brassica campestris. Boudet ist der Meinung, das
trocknenden Oele von den nicht trocknenden durch
trige Säure unterschieden werden können; denn mit Aus
von Castoröl widerstehen die trocknenden Oele ihrer Wi

---

* S. Erdmann's Journal für ökonomische und technisch
ne XVI. 313.

ährend die nicht trocknenden durch dieselbe fest werden. Er rechnet das Verhältniss der Verfälschung nach der Verzögerung der Erstarrung. So bemerkte er bei Vermischung von 1 an salpetriger Säure mit 100 Gr. Olivenöl, dass das Festerden durch $\frac{1}{100}$ Mohnöl vierzig Minuten, neunzig Minuten rch $\frac{1}{10}$ und weit längere Zeit durch $\frac{1}{10}$ Mohnöl verzögert rde.

Er empfiehlt, da es schwierig ist, die Oele immer in dieie Temperatur zu versetzen, und wenn genaue Resultate erdert werden, reines Olivenöl mit diesem Reagens zugleich probiren, und selbst Gemenge von demselben mit Mohnöl, als Vergleichung zu dienen.

Ich habe die meisten von Poutet's Versuchen wiederholt, d fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd eine te praktische Probe zur Erkennung der Verfälschung von venöl mit Mohnöl und Leinöl darbiete, dass sie aber nicht als zuverlässig hinsichtlich der Verfälschung des Olivenöles mit m gemeinen käuflichen Rapsöl betrachtet werden kann. Ich nd, dass Rapsöl durch saures salpetersaures Silberoxyd in wei oder drei Tagen die Consistenz von dickem Honig und ne dunkelorangebraune Farbe erhält, und Felix Boudet giebt n, dass das Oel der *Brassica campestris* durch die salpetrige Säure est wird. Um jedoch die Wirkung einer geringen Verfälchung zu erkennen, wurde folgender Versuch angestellt. 10 Gr. Rapsöl wurden mit 90 Gr. levantischem Olivenöl gemengt nd nachher mit $\frac{1}{12}$ von dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyde behandelt. Das Ganze wurde in sieben Stunden fest, hatte aber eine weit weichere Consistenz, als auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl. Ich behandelte viele Varietäten von Olivenöl mit dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyd und fand, dass die Consistenz im Allgemeinen fast die von starkem *Unguentum citrinum* ist, fand aber niemals eine von ihnen so weich wie die mit dem Rapsöle verfälschte Menge. Aber auf diesen Unterschied in der Consistenz sollte man sich nicht verlassen, wenn man nicht zu gleicher Zeit zur Vergleichung einen Versuch mit reinem Olivenöl angestellt hat. Obgleich sowohl Mandel- als Castoröl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werden, so ist es doch wegen ihres höheren Preises nicht sehr wahrscheinlich, dass sie zur Verfälschung

von Olivenöl angewendet werden. Das Aussehen des Man
öles, wenn es durch saures salpetersaures Quecksilberoxyd
geworden ist, hat viel Aehnlichkeit mit dem durch dass
Reagens behandelten Olivenöle, ist aber von viel weicherer C
sistenz. Mandelöl wird auch häufig verfälscht, und ich f
dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd zur Entdeck
der Anwesenheit fremder Oele in demselben angewendet w
den kann. 10 Procent Rapsöl, zu Mandelöl zugesetzt, ver
dern das vollständige Erstarren, und ein geringer Theil
brauner Farbe bleibt flüssig und steht obenauf. 20 Proc. Mo
öl, zu Mandelöl gesetzt, verhindern das Festwerden fast ga
indem der grössere Theil flüssig bleibt und eine braune F
besitzt.

Castoröl wird durch das saure salpetersaure Quecksilb
oxyd sehr langsam fest, indem es zum vollständigen Erstar
zwei oder drei Tage erfordert; aber binnen acht oder z
Tagen wird es so hart wie auf dieselbe Weise behandel
reines Olivenöl und hat einen eigenthümlichen Geruch.
weder Poutet noch Felix Boudet Untersuchungen hinsicht
der Wirkung des sauren salpetersauren Quecksilberoxydes o
der salpetrigen Säure auf Fischthrane angestellt haben, so na
ich die folgenden sowohl als die vorhergehenden im Juli u
August 1854 vor.

Delphinthran von blasser citronengelber Farbe, der f
einen so geringen Fischgeruch wie Wallrathöl besass. 1
Gr. dieses Thranes wurden mit 10 Gr. saurem salpetersaur
Quecksilberoxyd in einem Fläschchen von einer halben Unze g
mischt und häufig geschüttelt, nach Poutet's Verfahren. In
wenigen Minuten nahm er eine milchweisse Farbe an, wurde bi
zu drei Stunden fest und war binnen 24 Stunden so fest u
hart beinahe dieselbe Farbe wie auf dieselbe Weise behandel
wie reines Olivenöl.

10 Procent Rapsöl zum Delphinthrane gesetzt und m
saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, machten ih
weicher und gaben ihm mehr eine Orangefärbung. Das Ae
seitdem ist aber nicht bestimmt genug, um als Probe von ein
gem Nutzen zu sein, ohne zum Vergleiche einen Versuch m
reinem Delphinthrane anzustellen.

Wallfischthran kann jedoch mit mehr Gewissheit entdec

den. Ich fand, dass 10 Procent Wallfischthran, mit Delthran gemischt, das völlige Erstarren hindern, dass ein eil des Thranes flüssig bleibt, und dass der Rest weicher l brauner ist, als auf dieselbe Weise behandelter reiner Delthran.

Wallrathöl nimmt binnen ein oder zwei Tagen die Consiz von dickem Honig beim Zusetzen von saurem salpeterren Quecksilberoxyd an und erhält eine Orangefarbe, wenn Oel blass ist. Hat es aber eine dunkle Farbe, so wird es unlich.

20 Gr. Rapsöl wurden mit 80 Gr. Wallrathöl von blasser rbe gemischt und mit $\frac{1}{10}$ saurem salpetersauren Quecksilberyd behandelt. Es erstarrte nicht völlig, indem ein sehr klei- Theil flüssig blieb, während das Ganze eine dunkelrothune Farbe annahm. Das Wallrathöl wird sehr häufig zum schmieren der Maschinen gebraucht und erzeugt bei seiner rfälschung mit Rapsöl, was ausserordentlich häufig geschieht, r nachtheilige Folgen. Es ist daher von hoher praktischer ichtigkeit, diese Verfälschung zu entdecken. Aber das saure petersaure Quecksilberoxyd kann nicht als hinlänglich ge- in seinen Anzeichen betrachtet werden.

Wallfischthran, Stockfischthran und blasser Robbenthran. ese Thrane wurden jeder besonders in Fläschchen von einer ben Unze mit $\frac{1}{10}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd handelt, und es ergab sich, dass es auf alle diese Thrane e sehr ähnliche Wirkung äusserte, dass es nämlich das Erren eines kleinen Theiles Thran bewirkt, welcher eine muzige Orangefarbe erhält und in dem Fläschchen zu den fällt, während der Ueberrest seine flüssige Beschaffenit beibehält und eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Diese teren Versuche wurden ursprünglich vor mehreren Jahren rgenommen, in der Absicht, Anzeichen zur Entdeckung r Verfälschung dieser Thrane mit Leinöl aufzufinden, welche mals zu Glasgow in grosser Ausdehnung betrieben wurde, durch diese bei der Seifenbereitung bedeutend an Güte erloren. Ich fand jedoch, dass das saure salpetersaure Queckberoxyd auch nicht das geringste Anzeichen gab; denn seine Wirkung auf Leinöl hat mit der auf die erwähnten Fischthrane rosse Aehnlichkeit.

[illegible] tten

[illegible] ut,

[illegible] ichen

[illegible] spec.

[illegible] Fischche

[illegible] telt.

[illegible] ab und

[illegible] an.

[illegible] en v

[illegible] aus de

[illegible] Va

[illegible] d S

[illegible] Wadsc

[illegible] von

[illegible] Fart

[illegible] an

[illegible]

[illegible] zwei

[illegible] Wa

[illegible] en

[illegible]

[illegible] H

[illegible] Fa

[illegible] V

[illegible] b

[illegible]

[illegible]

[illegible] b

[illegible] Me

unwirksam zu machen. Die vorgeschlagene Probe, welche auf Leinöl, als Mittel zur Verfälschung, angewendet wird, Alkohol von 0,815 spec. Gew. Dieser nimmt nach Dr. Davison beim Schütteln mit diesem Oele eine gelblichgrüne Farbe Ich fand, dass diess wirklich der Fall ist und dass, wie ngegeben wird, der Alkohol sich nicht färbt, wenn er mit ern Oelen, wie Robbenthran, Wallfischthran u. s. w. gemischt wird, dass $\frac{1}{10}$ Leinöl, mit den andern gemischt, dem ohol die gelbliche Farbe giebt, so dass wir die Probe als Anzeichen von der Anwesenheit des Leinöles, selbst wenn in geringer Menge vorhanden ist, betrachten können. Ob gleich aber unter gewissen Umständen als eine Probe dient, en wir doch kein Vertrauen in dasselbe setzen; denn wenn Oel zuvor mit ein wenig Chlorkalk gemengt wird, wie s Dr. Davidson bei Entfärbung des Palmöles empfiehlt, so mt, obgleich die Farbe nicht zerstört wird, doch der Alkohol e Färbung an. Wurde auf diese Weise mit Chlorkalk behandeltes Oel im Verhältniss von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ mit andern Oelen vermischt, so färbte die Mischung den Alkohol nicht, und Oel selbst ertheilte beim Schütteln mit Alkohol ihm keine be. Obgleich wir nun, wenn beim Schütteln eines Oeles Alkohol letzterer eine gelblich-grüne Farbe annimmt, schliessen können, dass es verfälscht ist, so ist doch diess keineswegs ein sicherer Beweis, dass keine Verfälschung stattfindet, n der Alkohol sich nicht färbt.

A. Fyfe.

XXXI.

ber die beste Methode Gas zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 291.)

Wenn Kohlenwasserstoffgas zur Erzeugung von Hitze gebraucht wird, so verlangt man selten, dass es zugleich auch Leuchten diene. Die Verbrennung lässt sich daher auf end eine angemessene Weise leiten, ohne dass man sucht

die Leuchtkraft zu benutzen. Es scheint, dass ich mit verstorbenen Dr. Duncan ungefähr um dieselbe Zeit Idee gekommen bin, dass, wenn man einen mit atmosphä Luft gemengten Gasstrom durch eine weite verticale streichen lässt, deren oberes Ende mit einem feinen Dra bedeckt ist, und das Gemenge, so wie es durch die Zw räume desselben entweicht, anzündet, diese Vorrichtung angemessener Ofen zum Gebrauche in Küchen angewende den könne. Dr. Duncan gebrauchte einen kleinen nach Principe gefertigten Apparat zu pharmaceutischen Operatio seinem Auditorium, und ich hatte in meiner Küche eine grosser Oefen errichtet, welche den Gebrauch von franzö Holzkohlenöfen bei verschiedenen Verrichtungen in der entbehrlich machen sollten. In beiden Fällen gelang es kommen, und dasselbe Princip ist mit Vortheil bei einer verschiedener Arbeiten in den Gewerben seitdem angen werden, wo diese saubere und reinliche Art der Anwendu Wärme sie zu einer schätzbaren Einrichtung für die W gemacht hat. Die Gestalt des Apparates kann je nach Zwecke abgeändert werden. Das Wesentliche ist nur ein Strom des mit Luft gemischten Gases durch das Dra steigt und das Verhältniss des Gases zur atmosphärische niemals so gross ist, dass die Flamme gelb wird. Bei Vorsicht ist die Verbrennung des Kohlenwasserstoffgase kommen, und es setzt sich kein Russ an kalte Körper ab, über die Flamme gestellt werden. Die gehörige Meng Gases wird leicht durch den an jeder Feuerung angebr Hahn regulirt.

Zum gewöhnlichen Gebrauche in Küchen können di linder dreissig Zoll lang sein und drei bis vier Zoll im messer haben, und das Drahtnetz für das obere Ende de linder muss ungefähr dreissig Drahtstäbe auf den Zoll ten. Das zur Sicherheitslampe verfertigte Drahtnetz pas dazu.

Wenn durch zufällige Beschädigung oder langen Ge das Drahtnetz ein Loch erhalten hat, so kann man es länger gebrauchen, da in diesem Falle die Flamme das Loch hindurch schlägt und mit dem Strome am Theile des Cylinders in Verbindung tritt, welcher wie ei

liches Gaslicht brennen und wie dieses die Oberfläche d eines ihm ausgesetzten kalten Körpers schwärzen würde. das Drahtnetz nicht gewaltsam zerrissen, so hält es Mo- lang aus, wenn es auch täglich gebraucht wird. Wird en mit einer Schicht von grobem Sande oder zerstossenem steine bedeckt, so verrichtet es eine bedeutende Zeit seine te.

Wenn stärkere Hitze erfordert wird, als sich durch Ver- en der gemengten Gase ohne weitere Hülfsmittel erreichen so kann man zu Löthrohren von verschiedener Form seine cht nehmen, und soll eine solche Flamme von grossem nge angewendet werden, so kann der Strom atmosphäri- Luft durch einen doppelten Blasebalg zugeführt werden. sehr wirksamer Apparat nach diesem Principe ist in dem atorium von Dr. D. B. Reid zu sehen.

Es ist zu bedauern, dass solche Anwendungen von Gas allgemeiner bekannt und in die Werkstätten eingeführt sind, zahlreiche Operationen in den Gewerben giebt, bei denen em Arbeiter Erleichterungen gewähren, die er sich kaum em anderes Mittel verschaffen kann. So zum Beispiel ist im Härten von Stahlinstrumenten bekannt, dass ein Stück zender Stahl beim Erhitzen in einer Schmiede oder Muffel zum Rothglühen der Oxydation unterworfen ist, und dass dem Härten eine schwarze Haut zurückbleibt, welche sich lerig entfernen lässt, ohne das Stahlinstrument zu beschä- , wie z. B. bei einem Schraubenbohrer, während, wenn ihe Stahlstück in einer Flamme gemischter Gase erhitzt , wo kein freier Sauerstoff vorhanden ist, um seine Ober- anzugreifen, es bis zum Rothglühen gebracht und dabei ten werden kann, ohne dass die feinste Schneide etwas leidet. Es verliert blos seine Farbe, aber nicht viel von m Glanze. Der Handwerker hat auch den Vortheil, das während des Erhitzens genau betrachten zu können, so er es aus der Flamme den Augenblick herausnehmen kann, es die gehörige Farbe erhalten hat, was beim Härten von ernen Schneideinstrumenten von grosser Wichtigkeit ist.

Es sind viele Versuche gemacht worden, Kohlenwasser- gas und Wasserstoffgas zur Erwärmung von Gebäuden an- wenden, und man hat zu diesem Zwecke Oefen von verschie-

denen Formen in der Meinung, wie es scheint, vorgesch
dass, wenn man die Flamme des Gases an metallische
schlagen lässt, diese einen höheren Grad von Wärme de
gebenden atmosphärischen Luft mittheilen würden. Nach
wenig Ueberlegung wird sich aber ergeben, dass, obgleich
Vertheilung der Hitze durch solche Mittel modificirt wird,
Zunahme der Hitzkraft stattfinden kann, und dass, wenn
bestimmte Menge Gas völlig verbrannt wird, die im Zi
entwickelte Wärme dieselbe sein muss, mag die Fl
als Licht gebraucht worden sein, oder mag man sie an M
platten oder zusammengesetzte Apparate haben schlagen
In allen Fällen, wo die Producte der Verbrennung mit de
des Zimmers sich vermischen, ohne dass eine Einrichtung
troffen wird, sie durch Lüftung abzuführen, müssen die
kungen solcher Operationen für die Gesundheit mehr oder
niger verderblich sein, je nach dem Verhältnisse, in dem
Producte zu der Luftmenge, mit der sie sich vermischen,
hen. Ueberhaupt kann man annehmen, dass diese Art Zi
zu heizen die theuerste, die am Wenigsten wirksame, und
Ausnahme von Joyce's Holzkohlenofen, die ungesundest
die man wählen kann.

XXXII.

Ueber die beste Methode Gas zum Zwecke Erleuchtung zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 29

Die theoretischen Principien, nach denen Kohlenwasser
gas auf das Vortheilhafteste zur häuslichen Erleuchtung
braucht werden kann, sind von dem verstorbenen Dr. T
und von Dr. Christison, so wie von andern Chemikern,
dargelegt worden, dass es ganz überflüssig sein würde, i
ser Abhandlung darauf einzugehen. Der Zweck dieser
handlung ist, den Arbeitern eine Anleitung zu geben zur
tigen Construction und Leitung von Gasanlagen, und zugl
die Consumenten in den Stand zu setzen, von der mögl
geringen Menge Gas die erforderliche Menge Licht zu er

und zwar mit dem möglichst geringen Nachtheile, der ten Producten der Verbrennung entsteht.

Man ist allgemein der Meinung, dass, je ungehinderter der trom zu einem Argand'schen Brenner zugelassen wird, besser das Licht sei. Daher werden die gewöhnlichen er und Glascylinder nach dieser Ansicht gemacht. Nichts jedoch unrichtiger sein und zu einem unvortheilhafteren late führen, als eine solche Vorrichtung. Einige Aufmerkeit auf das, was stattfindet, zeigt, *dass blos eine gewisse von Luft zur vortheilhaften Verbrennung einer bestimmten Menge Gas erforderlich ist.* Lässt man mehr Luft, rforderlich ist, in den Cylinder aufsteigen, so vermindert der Umfang der Flamme und die Menge des Lichtes nimmt Wenn andrerseits weniger Luft, als nöthig ist, zugelassen , so verlängert sich die Oberfläche der Flamme, sie wird dunkel und die Menge des Lichtes nimmt ab, weil Theilvon unverbranntem Kohlenstoff entweichen. Ein einfacher ch bestätigt diess. Wenn die Flamme eines gewöhnlichen and'schen Brenners durch theilweises Verschliessen des bis ungefähr auf einen halben Zoll verkleinert wird, ird das Licht blass und blau, weil der Zutritt der Luft ie geringe Menge ausströmenden Gases zu gross ist. Wird uftzutritt theilweise verhindert, indem man unter den Brenund Cylinder ein Tuch bringt, so nimmt der Umfang der me und die Menge des ausströmenden Lichtes zu, bis sie höchsten Grad erreicht, worauf, wenn bei weiterem Verssen der Luftzutritt unter das zum Verbrennen des Kohoffes nöthige Maass reducirt wird, das Licht sich wieder ndert.

Es erhellt daher, dass die verhältnissmässige Grösse und alt der Brenner so wie der Durchmesser und die Höhe der der keinesweges gleichgültig sind, dass man also eigrossen Vortheil erlangen kann, wenn man ihnen solche en und Verhältnisse giebt, *welche die Entwickelung Maximums von Licht, welches das Gas geben kann,* rn

Man kann als eine allgemeine Regel betrachten, dass bei Brennern, mögen sie gut oder schlecht gemacht sein, grösste Menge Licht im Verhältniss zu dem verwendeten

[illegible] wird, wenn man die Flamme [illegible] macht, wie es ohne Rauch geschehen kann. Um die[illegible] zu [illegible] Versuch anstellen. M[illegible] drei oder vier Brenner von derselben Grösse und [illegible] die ihr Gas durch einen Gasmesser (durch [illegible] die Menge, welche man braucht, gemessen werden [illegible] lassen. Man macht bei einem dieser Brenner die F[illegible] gross, wie es ohne Rauch möglich ist, und bes[illegible] Menge des in einer Stunde verwendeten Gases gemäss [illegible] Gasmesser. Werden nun die andern zwei [illegible] Brenner angezündet und ihre Flammen so geleitet, [illegible] vereinigte Leuchtkraft gerade so gross ist wie die Fl[illegible] ersten Brenners, so wird man finden, dass die Gase[illegible] viel grösser ist, als bei dem gleichen Lichte eines [illegible] Brenners. Der erste Brenner, welcher so viel Licht [illegible] die zwei andern, consumirt nur zwei Drittel so viel [illegible] dem, aber, wenn man ihn mit drei andern [illegible] zusammen eine gleiche Menge Licht geben, vergleich[illegible] trägt seine Consumtion kaum mehr als die Hälfte des[illegible] die drei verrichten. Daraus folgt, dass, wenn ein[illegible] Grad von Licht erfordert wird, ein solcher Brenner g[illegible] werden muss, welcher eben dieses Licht und nicht me[illegible] kann, und dass es eine schlechte Oekonomie ist, einen [illegible] Brenner mit einer Flamme zu gebrauchen, die nicht [illegible] hinreichend scheint hat. Diese Regel gilt bei jeder An[illegible] Brennern und ist gleich wahr, mögen sie schlecht [illegible] gemacht sein.

Dieselbe Regel lässt sich auf die einzelnen Gasst[illegible] des [illegible] Brenners anwenden, und wenn diese G[illegible] [illegible] Höhe haben, in Folge von schlechtem Bo[illegible] Oeffnungen, oder weil dieselben nicht gereinigt wurden [illegible] die Folge davon, dass, wenn die Flamme bis zu der H[illegible] gestiegen ist, wo der Gasstrom aus dem weitesten Loche [illegible] ihrer höchsten Höhe erreicht, die Gasströme aus den ve[illegible] Löchern das Gas unvortheilhaft verbrennen. Diess wi[illegible] oder weniger, je nach den Umständen, der Fall sei[illegible] Nachtheil ist aber grösser, als man gewöhnlich annimm[illegible]

Die von Dr. Turner und Dr. Christison angestell[illegible] [illegible] dass weit kleinere Cylinder als die, wel[illegible]

lich gebraucht werden, erforderlich sind, um das Gas auf Vortheilhafteste zu verbrennen. Unglücklicher Weise sind der Ersparung in einer Hinsicht günstigsten Dimensionen so günstig in andrer Hinsicht, und wenn die Glascylinder Durchmesser haben, der klein genug ist, um das Maxi- der Leuchtkraft zu geben, so werden sie entweder von Hitze erweicht, oder sie zerspringen, wenn sich die Flammen genau in ihren Mittelpuncten befinden. Man muss daher Mittelweg einschlagen und dadurch die beiden Uebel ent- en. Geschieht diess mit Einsicht, so können die Brenner end verbessert werden, man kann ein schöneres und ste- es Licht für geringere Kosten erhalten, und die Hitze, so die Ausströmungen der Gasflamme vermindern.

Zu praktischen Zwecken will ich daher folgende Anwei- en geben:

Welchen Durchmesser man dem Brenner auch immer giebt, arf der Glascylinder höchstens um einen halben Zoll grös- sein. Hat der Brenner weniger als drei Viertelzoll im hmesser, so darf der Durchmesser des Cylinders nicht über Zoll im Lichten betragen. In jedem Fall aber darf seine nicht mehr als vier Zoll über die Mündung des Bren- betragen.

Derjenige Zwischenraum, welcher auf diese Weise zwi- der Flamme und dem Glase gestattet ist, macht es noth- ig, dass die als Stütze dienende Gallerie genau gearbeitet damit der Cylinder senkrecht und ganz concentrisch mit Flamme steht. Die Arbeiter widmen diesem wichtigen te selten hinreichende Aufmerksamkeit, und ein grosser t der durch Zerspringen der Cylinder entstehenden Unkosten t von Mängeln dieser Art her.

Bei der gewöhnlichen Einrichtung wird die Gallerie auf Brenner gesetzt, auf den sie selten genau passt. Das passt gleichfalls selten ganz genau auf die Gallerie, und diesen beiden Ursachen steht der Cylinder oft so weit vom lpuncte ab, oder so wenig senkrecht, dass man der Flamme t die hinreichende Grösse geben kann, ohne den Cylinder ersprengen. Diese Gefahr kann durch eine kleine Verän- ng in der Einrichtung des Brenners und der Gallerie be- nd vermindert werden. Statt die Gallerie an dem Brenner

aufzuhängen, sollte sie unter demselben angebracht und durch Anschrauben an denselben befestigt werden. In diesem Fall ist es nöthig, der Gallerie einen grössern Durchmesser zu geben, da die Luft sowohl nach dem innern als äussern Theile der Flamme durch ihre Spalten dringen muss. Auch sollte die Brenner konisch und nicht cylindrisch sein. Diess ist aber nicht so wichtig, als die Durchbohrung derselben mit sehr vielen Löchern, zum Wenigsten doppelt so vielen, als gewöhnlich, da es besser ist, wenn sie enger sind, indem der Verbrauch des Gases durch den Hahn regulirt wird.

Beim Verfertigen der Gallerien muss grosse Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass bei ihnen die Spalte und der Sitz für das Glas genau concentrisch mit dem Loche sind, durch welches die Schraube, auf der der Brenner befestigt ist, geht. Die Arbeiter müssen einen massiven hölzernen Pflock von der Grösse der Glascylinder haben und die Gallerien an demselben festhalten, um die Oeffnung zu bohren, durch welche die Schraube gehen soll. Die äussern und innern Flächen dieses Loches müssen zugleich die gehörige Richtung erhalten, da, wenn diess mit gehöriger Sorgfalt geschieht, der Glascylinder, der Brenner und die Gallerie alle die gehörige Lage gegen dieselbe Achse erhalten, wenn sie zusammengesetzt und angeschraubt werden. Wird dieser Theil der Arbeit gut gemacht, so leistet selbst ein nur leidlicher Brenner seine guten Dienste; geschieht diess aber nicht, so wird selbst der beste Brenner mangelhaft sein und der Glascylinder leicht zerspringen.

Die hier empfohlene Anordnung des Brenners und der Gallerie verträgt sich recht wohl mit dem Gebrauche von glatten Glascylindern, besser bleiben aber immer die Cylinder von sogenannter französischer Form, das heisst die, welche bei den gewöhnlichen Argand'schen Oellampen gebraucht werden. Die Weite ihrer Mündungen giebt ihnen einen festen Sitz in der Gallerie, und wenn die Länge der Glocke oder des weiten Theiles des Cylinders von der Art ist, dass der Hals sich in gleicher Höhe mit der Mündung des Brenners befindet, und der obere Theil des Cylinders vier bis vier und einen halben Zoll lang ist, so wird man alsdann ein günstiges Resultat erhalten. Es ist vortheilhaft, den untern Theil oder die Glocke des Cylinders

dunkeln, da das Brennrohr dadurch versteckt ist, und amme von einem dicken Wachslichte aufzusteigen scheint. ollte keine Milchglasglocken brauchen, da ausser dem, dass hen beträchtlichen Theil des Lichtes verschlucken, sie verhindern zu beobachten, ob die Brenner und Cylin- guter Ordnung sind und ihre Dienste gehörig leisten.

Ziemlich allgemein glaubt man, dass das russige Aussehen ecken durch die Unreinheit des Gases verursacht werde, nd in diesem Falle kein Zusammenhang zwischen der Ab- og von Russ und der Qualität des Gases stattfinden kann. ebel entsteht entweder in dem Falle, wenn die Flamme oss ist, dass einige ihrer zackigen Puncte dampfen, oder er noch aus einem nachlässigen Verfahren beim Anzün- Wird beim Anzünden der Gaslampen der Hahn plötzlich et, und lässt man einen Strom Gas entweichen, ehe das hölzchen nahe gebracht worden ist, so erfolgt ein starkes ffen beim Anzünden jedes Brenners, und eine Wolke von rzem Rauch steigt nach der Decke auf. Diess wiederholt n vielen Häusern und Läden täglich, wovon die unver- che Folge die Schwärzung der Decke ist. In einigen rn werden die Glascylinder jeden Tag abgenommen und igt, und ehe man sie wieder aufsetzt, wird das Zünd- en an die Mündung des Brenners gebracht und der behutsam geöffnet, so dass nicht mehr Gas entweicht, als hend ist, um eine ringförmige blaue Flamme zu machen, die Gläser wieder gerade aufgesetzt und die Hähne m gedreht werden, bis die Flammen drei Zoll hoch ste- Geschieht diess, so werden wenig Cylinder zerbrechen, e Decken werden in mehreren Jahren nicht schwarz n.

äufig bringt man die Hähne an Stellen an, wo es schwie- t zu ihnen zu gelangen, und macht die Schlüssel der- so klein, dass, wenn sie auch nur ein wenig streng ge- es nicht leicht ist, sie allmählig umzudrehen. Wenn da- nige Gewalt angewendet wird, so drehen sie sich sprung- , und die Flamme wird zuweilen zu gross oder löscht, etwas kleiner zu werden, ganz aus. Um diesem Uebel- e abzuhelfen, müssen die Hähne so angebracht werden, man, indem man auf dem Fussboden steht, zu ihnen leicht

kommen kann, und ihre Hebel so lang gemacht werden, ihre Bewegung leicht regulirt werden kann. Die Höhe Hebel lassen sich auf diese Weise sehr gut als Zierathe Lampen benutzen.

Da der Argand'sche Brenner der vollkommenste und samste ist, den man anwenden kann, ausgenommen da, wo Mengen von Licht erforderlich sind, so ist es unnöthig, von den Fledermausflügeln und andern Brennern zu sagen. einzige Vorsichtsmaassregel bei ihrem Gebrauche ist die, man die Flamme nicht so gross macht, dass sie raucht, dass man niemals zwei oder mehr kleine Flammen gebr wenn derselbe Grad von Licht von einer Flamme erhalten den kann, welche ihre wirksamste Höhe erreicht hat.

Eine Methode, Argand'sche Brenner mit einem Strome hitzter Luft zu versehen, ist kürzlich in Paris vorgesch worden und hat in London vielen Beifall gefunden. Diess dadurch bewirkt, dass er mit einem äussern Cylinder von grösserem Durchmesser, als der innere ist, versehen wird. ser äussere Cylinder reicht noch bis unter den Brenner und wird unten durch eine Metallplatte verschlossen. Die zur Unterhaltung der Flamme geht zwischen dem äusser innern Cylinder nieder, wobei sie erhitzt wird, tritt in den innern Cylinder und die mittlere Oeffnung des Br ein und unterhält, indem sie aufwärts steigt, das Verbr des Gases auf die gewöhnliche Weise. Es ist nicht zu feln, dass bei dieser Anordnung eine beträchtliche Ver rung in Fällen gemacht werden kann, wo schlecht ge Brenner mit weiten und grossen Cylindern angewendet w Wenn aber der Versuch mit Brennern und Cylindern ge wird, die das oben angegebene Verhältniss haben, so man dadurch keinen Vortheil, und es ergiebt sich, das höchste Wirkung durch einen einfachen Apparat erlangt

Ehe ich die Brenner verlasse, will ich meine Aufmerk keit noch auf eine häufige Ursache des Misslingens bei Verfertigung richten. Ein Argand'scher Brenner ist dann kommen, wenn die von ihm aufsteigende Flamme als eine zu menhängende cylindrische Fläche erscheint, deren oberer glatt ist und keine gabelförmigen Puncte darbietet. Diess sich zuweilen sehr schwer erreichen, wie sorgfältig auch

die Gaslöcher abgemessen werden. Diese Unregelmässigkeit hat zwei Ursachen; eine besteht darin, dass, wenn der dabei gebrauchte Bohrer stumpf ist, ein wenig Metall durch denselben beim Stossen durch die Platte, in welche die Gaslöcher gebohrt werden, seitwärts getrieben wird. Dieses Metall hängt sich an die Ränder des Loches an, hindert den Durchgang des Gases und macht, da es in seinen Wirkungen ungleich ist, die Flamme zackig. Die andere Ursache ist die, dass das Innere des Brenners selten richtig gedreht ist und dass der Rand, auf dem die durchbohrte Scheibe ruht, nicht ringsum von gleicher Breite und zuweilen an manchen Stellen so dick ist, dass der Bohrer beim Durchgehen durch die Scheibe auf denselben stösst. Diess hindert gleichfalls das Ausströmen des Gases. Um diese Ursachen der Unregelmässigkeit zu vermeiden, sind folgende Vorsichtsmaassregeln wesentlich. Wenn die Auflage für die Scheibe ausgedreht ist, muss der inwendige Raum zwischen den innern und äussern Wänden des Brenners um einen Viertheil hineinwärts gedreht werden, und der Rand darf nicht breiter sein, als gerade hinreicht, die Scheibe an ihrer Stelle zu erhalten. Die Scheibe muss dann auf ihre Auflage gelegt, aber noch nicht befestiget werden. Es muss dann die erforderliche Anzahl von Löchern in dieselbe gebohrt und gedengelbohrt werden, um den Bart wegzunehmen. Die Scheibe muss dann umgekehrt und nun endlich an ihrer Stelle befestigt werden. Das Metall, welches mit dem Bohrer durchgestossen worden ist, befindet sich jetzt auf der Aussenseite und kann leicht entfernt werden. Glattrandige Löcher halten sich länger rein, als die mit scharfen Rändern.

Die obigen Bemerkungen lassen sich vorzüglich auf die Beleuchtung des Innern der Gebäude anwenden, und ich halte es für passend, die Umstände anzugeben, welche bei Lichtern beobachtet werden müssen, die sich im Freien befinden und einigermaassen dem Wetter ausgesetzt sind. Die wichtigsten derselben sind die Strassenlampen. Sie können entweder in beträchtlichen Entfernungen von einander angebracht und mit mehrern Brennern versehen werden, oder die Entfernungen zwischen ihnen können kleiner und blos ein einziger Gasstrom für jeder angebracht werden. Verschiedene Localrücksichten werden diess bestimmen, so wie auch einige andre Ursachen.

Das aber muss man vor Augen haben, dass das beste Licht entweder der einzelne Gasstrom von drei und einem bis vier Zoll Höhe gewährt, oder der Fischschwanzstrom drei Zoll Höhe, und dass für stärkere Lichtflammen der gand'sche allen andern Brennern vorzuziehen ist. Der Fledermausflügel, welcher bei grossen öffentlichen Lampen oft gebraucht wird, erfordert zu viel Brennmaterial, für die Laterne, und die Lichtmenge, welche er giebt, steht im Verhältniss mit dem Verbrauche an Brennmaterial.

In den meisten Städten werden gerahmte viereckige Laternen für Strassenlampen gebraucht, da kugelrunde sich bei kaltem Wetter durch das Absetzen des bei der Verbrennung des Gases gebildeten Wassers leicht verdunkeln. Es ist ohne Zweifel richtig, dass, wenn angemessene Vorkehrungen nicht getroffen werden, dieser Uebelstand stattfinden und die in der Oeffnung im untern Theile der Kugel tröpfelnde Wasser gefrieren und so den Zutritt der Luft verhindern, die Flamme daher dampfen oder auslöschen würde. In allen andern Ansichten haben Kugeln unläugbare Vorzüge vor den gerahmten Laternen voraus, da sie die Flammen besser bei heftigem Wetter schützen und mit weniger Unkosten unterhalten werden.

Vor einigen Jahren zeigte ich den Polizeicommissären von Edinburgh, dass von den anerkannt guten Eigenschaften der Kugeln zur Erleuchtung der Strassen Vortheil gezogen und dem angegebenen Nachtheile dadurch vorgebeugt werden könne, indem man mit den zinnernen Deckeln Cylinder verbande, die bis zu den Flammen hinabreichten, und durch dieselben hindurchgehende Luftstrom das Wasser als Dampf abführte und ihn so hinderte, sich in verdichtetem Zustande an die Wände der Kugel abzusetzen. Dieser Vorschlag wurde sogleich in Ausführung gebracht, und er einen glücklichen Erfolg hatte, bei allen in der Folge errichteten Lampen angenommen. Zuweilen kommt es vor, weil der Gasstrom in Unordnung gekommen ist, das Gas in den zinnernen Cylinder geht, statt in denselben, und wenn es Wetter ist, bemerkt man sogleich, dass im Innern der Kugel sich Wasser absetzt und ihre Wände anlaufen. Durch Berichtstellung des Brenners wird die gehörige Wirkung wieder hergestellt, und die Kugel bleibt hell. Nachdem dieses

richtung die Probe einer vieljährigen Erfahrung ausgehalten hat, so kann sie jetzt mit Sicherheit da empfohlen werden, wo man neue Strassenlampen errichtet.

XXXIII.

Ueber den Labradorstein von Kijew.

Von

Dr. SEGETH,

Director der Mineralwasseranstalt daselbst.

(*Bullet. scient. de St. Petersburg.*)

Das rechte Dneprufer im Kijewschen Gouvernement wird nach seiner westlichen Grenze gegen das Volhynische Gouvernement zu von mehreren Thälern durchschnitten, welche nicht unbedeutenden Flüssen und Bächen zum Bette dienen. An mehreren Orten in diesen Thälern, gewöhnlich im Bette der Flüsse und Bäche selbst oder an deren Ufern, gehen kleine Lager von Granit und Syenit zu Tage aus, — ein Vorkommen, das sich noch häufiger im Volhynischen Gouvernement vorfindet.

Eins der bedeutenderen und in seiner Zusammensetzung merkwürdigeren dieser Lager im Kijewschen Gouvernement ist das unweit der Stadt Radomisl in den Dörfern Slypczyce und Kamenne Brody dem Flussbett des Mühlbaches Bistrowka folgende Syenitlager. Es erstreckt sich über 7 Werst von SW. nach SO. und obgleich es nicht immer zu Tage liegt, so kann man seinen Zusammenhang daraus annehmen, dass in kurzen Strecken bedeutende Steinmassen sich unbedeckt dem Auge darbieten. Im Dorfe Kamenne Brody, wo der Bach einen Wasserfall von 18 Fuss und das Bette des Baches eine enge Schlucht zwischen Felswänden bildet, welche in neuerer Zeit durch einen Steinbruch erweitert worden ist, sieht man deutlich die Structur dieses Lagers. Zerklüftungen, die es durchsetzen, geben ihm das Ansehen einer geschichteten Felsart; man sieht deutlich 4 mächtige Schichten über einander liegen, die von beiden Gehängen gegen den Bach einfallen und zwar von SO. und NW. unter Winkeln von 80 und 82°. Andere Zerklüftungen, die es durchsetzen, zerspalten es in Rhomboëdern ähnliche Stücke; die Hauptzerklüftungen folgen

der Richtung von SW. nach NO., die übrigen gehen fast genau von S. nach N.

Von diesem Steinbruche aus kann man den Syenit in der Richtung nach SW. bis zum Dorfe Slypczyce verfolgen; hier bildet er eine grobkörnige Steinart, deren Hauptbestandtheile kleine unregelmässige, oder sechsseitige nadelförmige Krystalle und Körner von Labrador sind, gemengt mit Körnern von grünlichen Feldspath-Blättchen und sechsseitigen Krystallen eines dunkelbraunen Glimmers und Körnern von Hornblende und hin und wieder Schwefelkies, in welchem grobkörnigen Gemenge grössere, mehr ausgebildete Krystalle von Labrador eingestreut liegen, die in dünnen Blättchen fast durchscheinend grau in's Grünliche mit vielen dunkeln Streifen durchzogen sind, welche von eingewachsenem Glimmer und Hornblende entstehen.

Von dieser den obern Schichten des Steinbruchs zukommenden Structur weicht die des tiefer liegenden Gesteins gänzlich ab; es bildet ein Congregat grosser, langer, fast ausgebildeter Labradorkrystalle, deren ich in den Steinwänden bis zu 5 Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Dicke unterscheiden konnte, welche von allen Seiten gegen einander und in einander wachsen, und deren Zwischenräume mit einem Gemenge von hellgrünem Feldspath, Hornblende, hin und wieder Hypersthen und Schwefelkieskörner, ausgefüllt sind. In dünnen Blättchen gesehen, ist die Krystallmasse weniger durchscheinend als die Masse der im obern Gestein vorkommenden Krystalle und häufiger mit dunkeln Streifen und Flecken durchzogen, — oft durch vollkommene Einwachsung von Glimmer und Hornblende zwischen den Lamellen der Krystalle ganz undurchsichtig. Das untere Gestein widersteht, wie der grobkörnige Granit, weniger dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit, als das obere; während sich dieses mehr in Platten ablöst, zerfällt jenes in ein körniges Gerölle, welches sich zuletzt in eine dunkelbraune Erde auflöst, die man im Erdreich der Umgegend wiederfindet.

Die Krystalle sind meist zwillingsartig zusammengewachsen und es gelingt selten einen herauszuschlagen, an dem man mehrere Flächen bestimmen könnte. Der vollkommenste Blätterdurchgang geht nach der P.-Fläche, welche gestreift und starkglänzend ist; minder vollkommen ist der Blätterdurchgang nach der V.-Fläche, auf welcher allein sich Farbenspiel und

Figuren zeigen. In Farbe und Structur gleicht er im Ganzen vollkommen dem farbenspielenden Labrador von Friedrichsvärn in Norwegen; seine Zeichnungen bilden mehrere in einander liegende, sechsseitige und schiefrhombische Figuren, von denen gewöhnlich die innerste einen schwarzen Kern von der Farbe des Gesteins hat. Jede Figur ist von mehreren Zonen auf einander folgender, nach der Mitte zu heller werdender Farben begrenzt, und im Winkel von 50° zeigt sich das Farbenspiel am schönsten; in dem obern Syenit sind die Zeichnungen seltener und kleiner — rein azurblau, himmelblau und weiss schillernd — in dem unteren Gestein finden sie sich häufiger und grösser — oft Figur an Figur, bis zu ¾ Fuss im Durchmesser — auch im Farbenspiel verschieden, indem sie neben blau auch grün und gelb schillern — Farben, welche unter andern Winkeln, ehe sie verschwinden, in's Metallische übergehen. Die Verschiedenheit des Farbenspiels und die dunklere Farbe der Krystalle im untern Gestein veranlassten mich, an beiden Arten Analysen anzustellen, die jedoch wenig von einander abweichen. Es wurde zur Analyse nur reines klares Mineral genommen; ich stellte von jeder Art 4 Analysen an, zwei ausschliesslich zur Bestimmung der Alkalien, und zwei für die übrigen Bestandtheile. Jede Art wurde nach zwei Methoden analysirt, nach der in H. Rose's Handbuch und nach der in Liebig's Wörterbuche beschriebenen. Die Resultate geben fast nur Differenzen in den Bruchtheilen der Procente.

	Krystalle aus dem obern Syenit	Krystalle aus dem untern Syenit
Kieselerde	55,487	55,349
Thonerde	26,829	27,191
Kalk	10,927	10,632
Natron	3,965	3,639
Kali	0,363	0,222
Magnesia	0,148	–
Eisenoxyd	1,601	2,339
Wasser	0,508	0,488
Manganoxyd	–	Spuren
Verlust	0,172	0,140
	100,000	100,000.

Ausser den von Klaproth und G. Rose in den Ana
des Labradorsteins von Labrador angegebenen Bestandth
denen meine Resultate in quantitativer Hinsicht ziemlich
kommen, fand ich noch Kali und in den Krystallen der
Schicht auch Magnesia, doch kein Mangan. Kali und Ma
sia hat jedoch auch schon C. Hinte in seinen Analysen
Krystallen eines gelben und weissen Labradors im Grüns
Porphyr von Campsin in Schottland und im Trapp-Porphyr
Milegarie unweit Glasgow (*Edinb. n. Journ. Jul. 1*
angegeben.

In der Nähe dieses Steinlagers konnte ich, so weit
meine Untersuchungen ausdehnte, kein anderes zu Tage
chendes Gestein auffinden. Secundäre Gebirgsarten, w
über das relative Alter dieses Syenits Schlüsse zu mache
lauben, fehlen gänzlich. Etwa 100 Schritt südlich vom S
bruch im Dorfe selbst, befindet sich ein Schacht von et
Saschen Tiefe, worin ein schöner weisser Pfeifenthon geg
wird, der unter einer festen, zwei Saschen mächtigen
von Dammerde, sandhaltigen gelben Thons und eines grob
nigen dunkelgelben Kiessandes liegt; bis jetzt ist dieser
eine Sasche mächtig aufgedeckt und konnte tiefer wegen
drang von Wasser nicht weiter aufgedeckt werden. F
hat er ein röthliches Ansehen, wird aber an der Luft und
cken ganz weiss, und enthält häufig unzerstörte Syenitbr
eingemengt.

XXXIV.

Phosphorsaures Eisen von Kertsch in der Krim

Von

Dr. SEGETH.

(*Bullet. Scient. de l'Acad. de St. Petersb.*)

Aufgefordert, Krystalle eines schönen Exemplars phosp
sauren Eisens auf Mangangehalt zu untersuchen, unternahm
davon zugleich eine quantitative Analyse.

Das Exemplar bildete ein eiförmiges Stück von der Gr
eines Gänseeis, war aussen mit einer Kruste bedeckt, in
man deutlich Spuren von Krystallenden erkennen konnte. Z
schlagen, gab es innerhalb ein Bild von allen Seiten nach

Re gehender, 1½ Zoll langer blättriger Krystalle von starkem Glanz, im Ganzen von dunkelblauer Farbe; doch waren die einzelnen Kryställchen im Durchscheinen hellschmuzig-grün bis ungefärbt, der Strich und das Pulver gleich nach dem Reiben fast weiss, mit einem Stich in's Blaue. Im Glasrohr vor der Spirituslampe zersplitternd, gaben sie viel Wasser, wurden braun und schmolzen vor dem Löthrohr zur Phosphorsalz-Perle. Spec. Gew. 2, 58.

Drei Bestimmungen der Phosphorsäure nach Berthier's Methode fielen so wenig übereinstimmend aus, dass ich es vorzog, dieselbe aus dem Verlust nach 6 sorgfältig angestellten Versuchen und 6 Eisenbestimmungen zu berechnen. Das Mittel von diesen 6 Bestimmungen ergab

für Wasser . . .	26,26 %
für Eisenoxyd . . .	54,31 %.

Sowohl, dass das Pulver fast weiss war, welche Farbe dem Oxydulsalze zukommt, wie auch, dass der Eisengehalt der Formel am nächsten kommt, bewog mich, es als solches anzunehmen. Sonach entsprächen

54 Eisenoxyd $\frac{878,41 \,.\, 54,34}{978,41} = 48,79$ Eisenoxydul und es blieben für Phosphorsäure = 24,95 %, wodurch man die Formel $\dddot{\bar{P}} + 8\dot{H}$ erhält.

In 100 Theilen	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	49,50	48,79
Phosphorsäure . .	25,14	24,95
Wasser . . .	25,36	26,26.
	100,00	100,00.

Zu gleicher Zeit erhielt ich von demselben Fundorte erdiges Eisenblau in nussgrossen Stückchen von dunkelblauer Farbe, nicht unähnlich im Handel vorkommenden bestäubten Indigostückchen, leicht zerreiblich, in der Mitte durchgängig schön dunkelblau.

Drei Glühungen und drei Eisenbestimmungen ergaben

Wasser	26,62 %
Eisenoxyd	52,32 %.

Berzelius sagt in seinem *Lehrbuch* B. IV. 4. Auflage, dass diese Verbindung als ein Doppelsalz aus phosphorsaurem Eisen-

oxydul mit basischem phosphorsaurem Eisenoxyd zu betrad sei, als welches berechnet die erhaltenen Mengen auch besten unter eine Formel zu bringen waren, und der Fo $\dot{F}_4 \dddot{P} + 2 \dddot{F}_2 \dddot{P} + 28 \dot{H}$ am nächsten kommen, wonach in Theilen

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	15,28	15,66
Eisenoxyd . .	34,05	34,88
Phosphorsäure . .	23,28	22,84
Wasser . .	27,39	26,62
	100,00	100,00.

Es erlaubt auch die Annahme, dass diess erdige Eis aus einer dem oben beschriebenen Eisenoxydulsalze ana Verbindung entstanden sei.

XXXV.

Ueber den Lepidomelan.

Von

HAUSMANN und WOEHLER.

(Aus den Götting. gel. Anz. 96. Stück 1840.)

Der Königl. Societät der Wissenschaften hat der H Hausmann am 1. Junius Bemerkungen über den *Lepido* eine neue Mineral-Species aus der Familie der glimmera Fossilien, vorgelegt, welche wir hier mittheilen.

Unter mehreren schwedischen Mineralien, welche de ewigte Hofrath v. Crell einst durch den ebenfalls längs storbenen Oberdirector des Controle-Institutes zu Stoc Bengt Reinhold Geijer, erhalten hatte, und die vor einig in die Sammlung des Hofr. Hausmann übergegangen sind, ein glimmerartiges Fossil, nach der Original-Etiquett Persberg in Wermeland, eine genauere Untersuchung zu dienen, da es sich durch mehrere äussere Merkmale v bis jetzt genauer bekannten Glimmerarten unterscheidet. H Wöhler hatte die Güte, den Wunsch des Hofr. Haus zu erfüllen und unter seiner Leitung im akademischen ratorium eine Analyse jenes Minerals durch Hrn. A.

...mann aus Berlin, der sich hier mit vielem Eifer dem Stu-
... der Naturwissenschaften gewidmet hat, ausführen zu las-
... Das nachher mitzutheilende Resultat derselben hat die
...tung, dass das Persberger Mineral von den bisher ge-
... untersuchten Glimmerarten wesentlich verschieden sei,
...gt. Der obige, zur Bezeichnung desselben vorgeschla-
... Name bezieht sich auf die ausgezeichnet schuppige Bil-
... und die schwarze Farbe des Fossils.

Der *Lepidomelan* stellt ein körnig-schiefriges Aggregat von
...n krystallinischen Schuppen dar, deren Grösse selten über
...e beträgt, und welche eine unregelmässige Gestalt zu be-
... pflegen, zuweilen doch aber eine sechsseitige Tafelform
...ken lassen, die dem Anscheine nach regulär, oder we-
...ns dem Regulären sehr genähert ist.

Die Schuppen sind rabenschwarz, lassen aber hin und
...r Reflexe von einer lebhaften, lauchgrünen Farbe wahr-
...en, und geben ein berggrünes Pulver.

Die einzelnen Schuppen sind glatt und spiegelnd, von star-
... dem demantartigen sich hinneigendem Glasglanz; die Flä-
...des Aggregats stark flimmernd.

Die einzelnen Schuppen sind undurchsichtig; nach den
...gebenen, durch eine Lichtzurückwerfung aus dem Innern
...kten lauchgrünen Reflexen wird man aber bei sehr dün-
...Lamellen Durchscheinheit annehmen dürfen.

Ueber Spaltbarkeit und Biegsamkeit sind bei der sehr ge-
...n Grösse der Schuppen keine sichern Aufschlüsse zu er-
...n.

Das eigenthümliche Gewicht wurde durch zwei, bei einer
...eratur des Wassers von 14° R. vorgenommenen Wägun-
... = 3,000 gefunden.

Die Härte ist nach der Scala von Mohs = 3, indem der
...omelan härter als der *zweiaxige Glimmer*, aber weni-
...hart als der *Perlglimmer* ist.

Das Fossil ist etwas spröde. Das schuppige Aggregat
...lben fühlt sich scharf an, jedoch in geringerem Grade als
...des Perlglimmers.

Vor dem Löthrohre bis zum Rothglühen erhitzt, verwan-
... sich die schwarze Farbe des Lepidomelans in eine in das
...backbraune sich ziehende Mittelfarbe zwischen Speisgelb

und Kupferroth, welche mit der Farbe des Magnetkieses übereinstimmt, und gleich dieser mit Metallglanz verbunden, welche Erscheinung für ein durch höhere Oxydation des Eisengehaltes an der Oberfläche bewirktes Anlaufen zu halten dürfte. Sobald Schmelzung beginnt, stellt sich die schwarze Farbe wieder her, und bei stärkerem Blasen verwandelt der Körper in ein schwarzes, undurchsichtiges, glänzendes Magnete folgsames Email.

Boraxglas, in welchem der Lepidomelan sich leicht löst, wird dadurch bouteillengrün gefärbt.

Nach den von Hrn. Prof. Wöhler gefälligst mitgetheilten Notizen wird das Fossil von Salzsäure und Salpetersäure vollkommen leicht aufgeschlossen. Die Kieselerde bleibt dabei in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen, in der Form der kleinen linischen Schuppen des Minerals, zurück. Eine ähnliche Erscheinung wurde von Hrn. von Kobell bei dem *eisenhaltigen Glimmer* bemerkt, wenn solcher durch Schwefelsäure zersetzt worden (*Charakteristik der Mineralien.* 1ste Abth. S. [illegible]). Obgleich kein eingemengter Schwefelkies zu erkennen ist, bleibt doch jedesmal bei der Auflösung etwas Schwefel in flottirender Menge zurück, der ohne Zweifel von sehr fein gesprengtem Schwefelkies herrührt, indem auch bei dem Erhitzen des Minerals in Wasserstoffgas die Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt wird. Die Quantität des Schwefels ist indessen so gering, dass der derselben entsprechende Eisengehalt noch kein $\frac{1}{2}$ Procent ausmacht und daher auf die Berechnung der Analyse keinen wesentlichen Einfluss haben kann.

Die von Hrn. Soltmann ausgeführte chemische Zergliederung des Lepidomelans hat in 100 Theilen desselben folgende Zusammensetzung ergeben:

Kieselerde	37,40	enthält	Sauerstoff	19,43	
Thonerde	11,60	—	—	5,42	13,90
Eisenoxyd	27,66	—	—	8,48	
Eisenoxydul	12,43	—	—	2,83	
Talkerde / Kalk	0,60	—	—	0,20	4,59
Kali	9,20	—	—	1,56	
Wasser	0,60				18,49.
	99,49				

Dem Resultate entspricht sehr gut die stöchiometrische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\ddot{S} \qquad 3\left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}.$$

Die Mischung des Lepidomelans zeigt hiernach die nächste Verwandtschaft mit der des *einaxigen Glimmers*, dessen chemische Zusammensetzung der Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}^3\\ \dot{K}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + \left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}$$

entsprechen scheint.

In der krystallinisch-derben Masse des Lepidomelans finden sich geschoben vierseitige Prismen eines schwarzen *Strahlkies* eingewachsen. Weder diess Mineral noch sein Muttergestein sind in der neuesten Auflage von Hisinger's mineralogischer Geographie von Schweden unter den zu Persberg vorkommenden Fossilien erwähnt. Auch ist dem Hofr. Hausmann bei seinem Aufenthalte in jener Gegend nichts davon vorgekommen.

Der Lepidomelan stimmt in einigen Kennzeichen mit einer Mineralart überein, welche Hr. Prof. Breithaupt unter den Benennungen *Siderischer Felsglimmer* oder *Rabenglimmer* aufführt hat (*Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems.* 2. Aufl. S. 91). Ob aber wirklich beide Fossilien zu einer Mineral-Species gehören, lässt sich, da von dem letzteren noch keine vollständige Untersuchung bekannt ist, für jetzt nicht entscheiden.

XXXVI.

Über die Zusammensetzung des Indigblau's und des Asparagins.

(Aus einem Schreiben von Marchand an Hrn. Mulder.)

Berlin, den 24. Mai 1840.

— — — Sie haben gesehn, dass Erdmann für das Indigblau eine andere Formel als die, welche Dumas zuerst aufgestellt hat, annimmt. Diese war $C_{16}H_{10}N_2O_2$, Erd-

mann fand $C_{32}H_{20}N_4O_3$. Der Unterschied liegt nur im Koh stoff, durch den sich natürlich auch der Sauerstoff ändern mu Stickstoff und Wasserstoff stimmen immer überein. Erdm hielt es für zweckmässig, dass ich die Analyse wiederh was in der That durchaus nicht nöthig war, und ich er genau die Resultate, welche er gefunden hatte. Ich muss doch bemerken, dass ich *sublimirtes Indigblau* analysirt welches ich von Erdmann selbst erhalten hatte. Zur Siche wurde es noch oft mit Alkohol ausgekocht, so dass ich es absolut rein erachten konnte. Ich konnte durchaus keinen Zw fel an der Richtigkeit unserer Analysen haben, um so wen da ich die Ursache des Dumas'schen Fehlers sehr leicht kannte. Dennoch höre ich, dass man der Formel $C_{32}H_{20}N$ nicht das Vertrauen zu schenken geneigt ist, welches sie wiss verdient. Diese Formel ist aber die Radicalformel für ganze Erdmann'sche Arbeit, sie muss also nothwendig fes stellt werden. Mit der grössten Sorgfalt reinigte ich noch mal den Rest des Erdmann'schen sublimirten Blaues durch kohol und verbrannte ihn im Hess'schen Apparate (I), bere sodann selbst etwas reines Blau mittelst der Küpe, wel gleichfalls durch Sublimation und Kochen mit Alkohol v rein dargestellt wurde, und verbrannte es mit in dem He schen Apparate (II). Eine dritte Portion wurde durch Au chen des rohen Indigo's mit Alkohol, unmittelbare Sublima nochmaliges Ausziehen mit Alkohol und wiederholte Subl tion dargestellt (III). Hierin wurde auch der Stickstoff best

I. 0,365 Gr. gaben 0,995 Gr. $\dot{C}$ u. 0,132 Gr. $\dot{H}$ = 75,40 C u. 4,0
II. 0,401 - - 1,102 - - - 0,150 - - = 75,83 C u. 4,
III. 0,390 - - 1,068 - - - 0,139 - - = 75,726 C u. 3,
0,895 - - bei 7°C und 748 M.M.B. 82 CCN.

Diese sind reducirt auf 0° und 748 M. M. = 77,7 CCN
11,06 % N.

Ich habe mich jedesmal überzeugt, dass das besonders gefangene Wasser durchaus keine saure Reaction zeigte, der Kohlenstoffgehalt nicht durch salpetrige Säure erhöht w den war. Vergleichen Sie jetzt die Analysen von Erdmann von mir, so werden Sie die grösste Uebereinstimmung fin

	Erdmann.				Marchand.			
	1.	2.	3.	4.	I.	II.	III.	IV.
C	75,43	75,41	75,90	75,81	75,70	75,40	75,83	75,72
H	3,99	6,94	3,82		4,04	4,00	4,15	3,96
N	10,57	10,65			10,88			11,06

Das Mittel aus allen diesen acht Analysen, die unter den erschiedensten Umständen, mit den verschiedensten Präparaten ngestellt sind, ist also

C	75,65	C_{32}	75,84
H	3,98	H_{20}	3,87
N	10,77	N_4	10,90
O	9,60	O_3	9,39
	100,00		100,00.

Ich glaube, man kann keinen Zweifel mehr gegen die anführte Formel erheben. Die Ursache des Kohlenstoffverlustes Dumas's Analysen ist mir sehr klar; ich glaube ihn nicht auf reinheit der Substanz schieben zu dürfen, sondern auf ein genthümliches Zersetzungsproduct, welches sich in der Verennungsröhre oben an sublimirt und verkohlt, aber nicht vermnnt werden kann, wenn man nicht Sauerstoff darüber leitet. uch Erdmann hat mit reinem Kupferoxyd Analysen gemacht, o er 72,9—73,9% C erhielt. —

Es kommt nun noch darauf an, das Atomgewicht des Blau's stzustellen. Es ist diess zwar durch Erdmann's Isatinverbingen hinreichend geschehen, ich meine aber, die Indigblauhwefelsäure wäre ein sehr correctes Mittel dazu. Weder dmann noch ich haben bisher diese Verbindung untersuchen nnen.

Die Pikrinsalpetersäure, welche sich als letztes Oxydationsduct des Indigblau's durch Salpetersäure bildet, suchte ich er Zusammensetzung nach daraus abzuleiten. Die gleichzeie Bildung von Ammoniak und Oxalsäure ist nicht zu beeifeln. Wir haben dann:

	32 C	20 H	4 N	3 O
At. Oxalsäure	2 C			3 O
½ At. Ammoniak		9 H	3 N	
	30 C	11 H	1 N	

+ 6 At. Salpeters.				12	N	30	O	
+ 1 At. salpetr. S.				2	N	3	O	
+ 2 At. Wasser			4 H			2	O	
	30	C	15 H	15	N	35	O.	

Diess sind $2\frac{1}{2}$ At. 12 C 6 H 6 N 14 O oder krystalli Pikrinsalpetersäure. Diese von Dumas aufgestellte Formel dert sich in den Salzen in $C_{12}H_4N_6O_{13}$ um, wie es aus Analysen, die Erdmann und die ich mit dieser Säure und Salzen angestellt haben, sich ergiebt.

Ich habe eine sehr ausführliche Untersuchung dieser S und ihrer Verbindungen beendet, welche Sie nächstens erhal werden.

Sie haben gesehen, dass Erdmann durch Druck allein a Asparagin in aspartsaures Ammoniak zu verwandeln vermoc sondern dass dazu die Einwirkung der Hitze nothwendig Ich habe dabei das Asparagin noch einmal analysirt und z im krystallisirten Zustande. Sie erinnern sich, dass Lie ganz andere Resultate erhielt als Pelouze. Dieser bekam e viel grösseren Kohlenstoffgehalt, was offenbar daran lag, d sich salpetrige Säure gebildet hatte. Das Asparagin ist s u dieser Bildung geneigt, weshalb auch der Hess'sche App rat nicht gut zu der Analyse der Substanz angewendet wer kann. Das Asparagin war sehr schön krystallisirt. Ich h es von Wittstock erhalten, der es nach seiner beschrieb Methode dargestellt hatte.

1,090 Gr. verloren im luftleeren Raume bei 110° C 0,138% Aq. 12,

0,651 Gr. lieferten 0,759 Gr. C und 0,381 Gr. H = 32,23% C 6,55

0,519 Gr. lieferten 0,604 Gr. C u. 0,311 Gr. H = 32,17% C 6,66

0,481 Gr. gaben bei 12° C 27″ 27‴ 82 CC N = 19,11% N

0,782 Gr. gaben bei 19° C 27″ 5,5‴ 133 CC N = 19,05% N

Daraus folgt also	C 32,23	32,17	C_8	= 32,35
	H 6,55	6,66	H_{20}	= 6,60
	N 19,11	19,05	N_4	= 18,72
	O		O_8	= 42,33
2 At. Aq. betragen 12,58%.				100,00.

Liebig's Formel ist also dadurch vollkommen bestät wie es zu erwarten stand.

XXXVII.

Ueber die Humussäure.

Von
MULDER.

(Aus einem Schreiben an Marchand. *)

Rotterdam, 11. April 1840.

— — Die Substanz der Dammerde hat mir bei fünf hiedenen Untersuchungen von verschiedenen Dammerden eichende Resultate geliefert. Die Substanz wurde immer, Gleichförmigkeit wegen, bei 140° getrocknet; ich habe sie erdem abgeschieden aus dem Torf, aus dem Russ, aus ei- Pulver, welches in dem Stamme einer alten *Salix alba* ge- en worden war etc., und zwar immer auf dieselbe Weise. habe die Substanzen mit kochendem Wasser erschöpft, und sodann mit einer siedenden Auflösung von kohlensaurem on in Wasser behandelt. Dadurch wird die Huminsubstanz, Quellsäure und die Quellsatzsäure aufgelöst. Die alkali- Auflösung wird durch eine Säure gefällt. Die Gallerte auf einem Filter gesammelt und lange Zeit mit Wasser aschen, um die Quellsäure und Quellsatzsäure, die sich leicht n auflösen, zu entfernen. Oft wird dieses Auswaschen noch siedendem Alkohol fortgesetzt.

Um die natürlichen Substanzen mit den künstlichen ver- chen zu können, muss man beachten, dass sich die natür- en Verbindungen mit Ammoniak vereinigt finden, und dass es durch das kohlensaure Natron nicht daraus vertrieben , dass die Substanz aus dem Zucker, einmal mit Ammo- verbunden, in Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak bleibt, n sie auch mit kohlensaurem Natron und einer Säure be- elt wird, und dass die braune Substanz des Zuckers H_4 r enthält, als die schwarze Substanz. Die Dammerde hat in zwei verschiedenen Versuchen eine Substanz geliefert, ebe O_2 mehr enthielt, so dass die Säure der Dammerde, Huminsäure und die Ulminsäure sind:

Säure der Dammerde	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$
Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$
Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$.

Drei andere Substanzen aus der Dammerde haben mir ver- edene, mit $C_{40}H_{24}O_{12}$ polymere Verbindungen geliefert.

---

*) Vergl. Bd. XIX. S. 244.

1) Subst. aus schwarzem Torf bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H$
2) Subst. aus braunem Torf bei 140° $C_{40}H_{28}O_{12}$ $+4H$
Verbindet sich dieselbe mit 1 Aeq. Ammoniak, so verliert
3) sie 1 At. Wasser u. besteht dann aus $C_{40}H_{28}O_{12}+N_2H_6+3H$
4) Subst. aus der alten Weide bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H$
5) Subst. aus dem Russ bei 140° $C_{10}H_8+C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+2H$
Sie enthält eine constante Quantität Naphthalin ($C_{10}H_8$).
6) Substanz aus der Dammerde 1°, 2° b. 140°
$C_{40}H_{24}O_{14}+N_2H_6+4H$
7) Verdünnte Säure verwandelt sie in die Substanz des schwarzen Torfs $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H$
8) Subst. aus der Dammerde 3° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+5H$
9) bildet bei 195° folg. Verbindung $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+4H$
10) Dammerdesubst. 4° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H$
11) — — 5° — $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+6H$

Setzen wir an die Stelle von einem Aeq. Ammoniak At. Wasser, so haben wir folgende Reihe:

Wasserhaltige Substanz.

Dammerdesubstanz 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+7\ H_2O$
Weide und Dammerde 4 (4.10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+6\ H_2O$
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\ H_2O+$
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\ H_2O$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+4\ H_2O+$
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+2\ H_2O+$
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+3\ H_2O$.

Wasserfreie Substanz.

Dammerdesubstanz 5 (11)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_{10}O_5$
Weide und Dammerde 4 (4.10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_4$
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_6O_3$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_2$
Dammerde 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4O_2$ (>
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$ (>
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$.

Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt nicht von der M der Huminsäure ab und von den Basen, mit welchen sie bunden ist, sondern von ihrer Natur, da die verschiedenen per auch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Das Chlor verwandelt die künstliche Humin- oder Ulminsäure in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_2 + Aq.$
die schwarze Torfsubstanz in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_4 + 2\ Aq.$
die Dammerdesubstanz 2 in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_3 + 1\frac{1}{2}\ Aq.$

Die Substanz, mit welcher sich das Chlor verbindet, ist also $C_{32}H_{24}O_{16}$.

Die Salpetersäure verwandelt sowohl die künstlichen als die natürlichen Substanzen in $C_{48}H_{32}N_2O_{24} + 2\ Aq.$

XXXVIII.

Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Es ist den *Lesern dieses Journals* *) hinlänglich bekannt, wie ich seit dem Jahre 1832 mit stets glücklichen Erfolgen bemühet war, eine aus Torfabfall bereitete humussaure Composition als Düngmittel in der Garten- und Feldwirthschaft einzuführen.

Man sehe dieserhalb, um den Gang meiner sämmtlichen Versuche und Erfahrungen, die humussaure Torfdüngung betreffend, stufenweise zu verfolgen, nach:

---

*) Unter diese Leser scheint Herr Fischer, Chemiker und Apotheker, nicht zu gehören, denn ausserdem hätte derselbe in seiner Schrift: *Braunkohle und Stechtorf als Düngungsmittel. Grimma* 1840. wohl meiner Versuche und Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand Erwähnung gethan, auch nicht S. 40 seiner Schrift bemerkt: „Bis jetzt kennt man keine andere directe Düngung, als die zeither übliche mit thierischem Dünger, der jedoch lediglich erst durch die Landwirthschaft selbst zuvor erzeugt werden muss u. s. w.“ Da übrigens Herr Fischer in seiner Bearbeitung und in seinen Vorschlägen die Humusdüngung betreffend, ganz mit den nach Sprengel von mir praktisch bearbeiteten Ansichten übereinstimmt, so empfehle ich auch diese Schrift rationellen Landwirthen. Sie mögen dabei sodann meine schon gemachten Erfahrungen, so wie vorliegenden Aufsatz, vorzüglich in pecuniärer Hinsicht und als nun hinlänglich bestätigende Thatsachen, mit zur Hand nehmen.

1) Erdmann's *Journal für technische und ökonomische Chemie* B. 15. 1832, S. 290: *Bereitung von Humussäure und humussauren Verbindungen für Vegetationsversuche.* S. 39[illegible] *Versuche über die Wirkung der Humussäure und einiger humussauren Basen auf das Wachsthum der Gartenkresse und einiger Topfgewächse.* S. 306: *Ueber die Düngung mit humussauren Basen auf dem Acker.* Es wurde Roggen und Gers[illegible] mit gutem Erfolge in *Torf-* und *Braunkohlenpräparaten* e[illegible] bauet.

2) Dasselbe Journal B. 18. 1833, S. 249: Die fortgesetzten Versuche bewiesen, dass die im vergangenen Jahre de[illegible] Acker gegebenen Torf- und Braunkohlendünger *auch noch i[illegible] 2ten Jahre* vortheilhaft auf den *Haferertrag* wirkten. Eben [illegible] zeigte sich davon gute Wirkung auf der Wiese. S. 254: D[illegible] Versuch einen Theil meines *Gartens* mit *torfhumussaurem Compost* im M. April 1833 anzudüngen, gelang vollkommen.

3) Erdmann's u. Schweigger-Seidel's *Journ. für praktische Chemie* B. 3. 1834, S. 113: Der Acker, welcher 1832 m[illegible] Torf- und Braunkohlendünger angedüngt, schon zwei Früch[illegible] getragen hatte, *gab noch einen 2ten guten Hafer*, und der [illegible] dem Hafer *ausgesäete Klee stand* im Herbste *sehr kräftig.* S. 127: Frisch mit *torfhumussauren Basen* angedüngtes ausgesogenes Feld gab einen Ertrag von *Kartoffeln* und *Rubenarten* gleich den mit Stallmist angedüngten Beeten.

4) Dasselbe Journal B. 5. 1835. Die im Jahre 18[illegible] von Neuem wiederholten Andüngungen des Torfdüngercompost gaben fortdauernd vortheilhafte Resultate, sowohl im Grosse auf dem Acker, der Wiese und in dem Garten, als auch im Kleinen bei der Cultur der Topfgewächse.

5) Dasselbe Journal B. 9. 1836, S. 132: Fortsetzung der Versuche über die *Düngkraft* der *torfhumussauren Verbindungen.* Die frühern Erfahrungen wurden bestätigt; auch dem Weinstocke zeigte sich diese Düngung zuträglich, und ein aus der Gegend von Sorau in der Lausitz (s. S. 135) eingesendete Torfart zeigte sich zu der Bereitung des fraglichen Composts tauglich.

6) Dasselbe Journal für praktische Chemie von Erdmann B. 11. S. 427 und

7) B. 15. 1838 geben fernere Nachrichten von der [illegible]

ithaften *Anwendung* des mit *Kalkasche* und *Ziegelmehl* ver-
sten *Brauntorfes*, und ich konnte nun die Vegetationskraft
ses neuen Düngungsmittels als hinlänglich erprobt betrachten,
h die Hauptresultate B. 15. S. 340 für Landwirthe zur
iteren Benutzung aufstellen.

Dass nun letztere wirklich erfolgt ist, haben mehrere mir
ils mündlich, theils schriftlich zugekommene Nachrichten zur
nüge bewiesen.

Unter diesen schriftlichen Mittheilungen empfiehlt sich nach-
hende von dem Herrn Trankstenereinnehmer Starke in El-
lein im Erzgebirge am 26. März dieses Jahres bei mir einge-
ngene, welche ich im Auszuge, nach erhaltener Erlaubniss
Herrn Einsenders, als einen Beweis der gelungenen Ein-
rung des neuen Torfdüngers zum Schluss dieses Gegenstan-
den Lesern dieses Journals hiermit vorlege.

Nachdem Herr T. St. E. Starke Eingangs seiner Anzeige
merkt: dass er vermöge meiner verschiedenen Anleitungen
Erdm. *Journ.* mit der neuen Torfdüngungsmethode bekannt
worden sei, sei er der Aufforderung, mit Ernst in diesen
genstand einzugehen, gefolgt und habe folgende Versuche bis-
rangestellt:

Erster Versuch. Mit Torfdünger allein.

1837 wurden 3280 □ Schritte ganz geringes ausgehäfer-
Feld mit 62 Scheffel eines Gemenges aus 53 Scheffel Torf-
fall, 3 Scheffel Mehlkalk, 3 Scheffel Ziegelmehl und 3 Schef-
Holzasche bestehend und vorschriftsmässig bereitet, ange-
ngt, darauf 4¾ Scheffel Erdäpfel gelegt und 41 Scheffel der-
ben erbauet.

Die Kosten dieser Düngung betrugen:

5	Rthlr.	1	Gr.	8	Pf.	für 53	Schfl.	Torfabfall à Schfl.	2 Gr.	4 Pf.
–	„	22	„	6	„	für 3	„	Mehlkalk „	7 „	6 „
–	„	15	„	–	„	für 3	„	Ziegelmehl „	5 „	– „
1	„	18	„	–	„	für 3	„	Asche „	14 „	– „
8	Rthlr.	9	Gr.	2	Pf.					

Hätte derselbe Acker mit gemischtem Stalldünger von Kü-
n und Pferden angedüngt werden sollen, so würden dazu 16
Fuder zu ungefähr 1500 Pfund Gewicht und zu 1 Rthlr. 8 Gr.
Werth pro Fuder, mithin für 21 Rthlr. 8 Gr. Stalldünger nö-
hig gewesen sein.

jetzt die Zeit nicht zu Theil, sie soll aber in der Folge nachholt und in diesem Journal mitgetheilt werden.

Mögen nun mehrere Landwirthe in die Anwendung der hinlänglich erprobten Düngung mit humussauren Basen, wodurch vorzüglich der Vortheil, eine grössere Fläche als gewöhnlich anzudüngen, erlangt wird, eingehen.

XXXIX.

Ueber die Gehirnfette.

Von

FRANZ SIMON.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Ich habe mir die Couerbe'schen Gehirnfette aus Menschengehirn nach seiner Vorschrift dargestellt; indessen gelang mir nicht, das *Eleencephol* frei von *Cholesterin* zu erhalten. Couerbe stellte es als gelbe Flüssigkeit dar; ich erhielt es als weiche, salbenartige, gelbe übelriechende Masse. Die andern drei Fette, *Cephalot, Cerebrot* und *Stearoconot*, werden, glaube ich, rein gewesen sein. Das *Cephalot* löste sich gar nicht in wasserfreiem Alkohol, wohl in Aether; das *Stearoconot* wenig in Alkohol, nicht in Aether; das *Cerebrot* leicht in heissem Alkohol.

Das Verhalten dieser Fette oder, gleich richtig gesagt, Stoffen, gegen Reagentien, weicht ganz von dem der wirklichen Fette ab. Die alkoholischen Lösungen der wahren Fette werden nämlich von den alkoholischen Lösungen gewisser Metallsalze, wie Bleizucker, essigsaures Kupfer, Zinnchlorid, Platinchlorid etc., gar nicht verändert und von verdünnten Säuren nicht gefällt.

Die alkoholische Lösung von *Eleencephol* wird von den alkoholischen Lösungen der bemerkten Salze stark gefällt.

Cephalot löst sich, mit Wasser angerieben und damit erwärmt, zu einer zähen, schleimigen, unklaren und selbst nach mehrtägigem Stehen sich nicht ganz klärenden Flüssigkeit; wird

---

sehe man meine *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*, Leipzig bei Barth 1833, S. 46 u. s. f. nach.

diese mit Wasser verdünnt, so dass man die Reaction w
nehmen kann, so beobachtet man, dass sämmtliche Mineralsä
und, mit Ausnahme von Sublimat, die Metallsalze, auch Erd
starke Niederschläge bewirken. Es ist diess ganz das Ve
ten eines fettsauren Salzes. Die sich abscheidende Fett
riecht sehr unangenehm, schmeckt ekelhaft, löst sich nic
Wasser und schmilzt nicht beim Sieden desselben; sie löst
leicht in Alkohol und stellt mit den Alkalien in Wasser
che Salze dar.

Auch *Cerebrot* und *Stearoconot* lösen sich, aber we
als *Cephalot*, in Wasser und verhalten sich übrigens
Reagentien ganz wie das letztere.

Alle diese vier Substanzen entwickeln in einer Gla
erhitzt Ammoniak und geben verbrannt eine Asche, die
phorsäure enthält; Spuren von Schwefelsäure beobachte
nur in der Asche vom *Cerebrot*, nicht in der vom *Ce*
und *Eleencephol*.

Das *Cholesterin* erhielt ich aus dem Gehirn schon
und krystallisch; es verhält sich gegen Reagentien ebe
indifferent wie das aus dem Gallenstein. Hierdurch werde
Frémy'schen Angaben, so weit man aus dessen Notiz sch
sen kann, bestätigt.

XL.

Darstellung von Stickgas.

Lübekind giebt hierzu folgende Vorschrift. Käuflicher
lisalpeter wird in einem hessischen Schmelztiegel so lange
glüht, bis eine herausgenommene Probe aufgelöst eine
alkalische Reaction zeigt. Das geschmolzene Salz enthält
salpetrigsaures Natron, und löst man dieses in Wasser auf,
Salmiaklösung hinzu und bringt zum Kochen, so entweicht
ter Aufbrausen reines Stickstoffgas. Es bildet sich h
durch gegenseitige Zersetzung salpetrigsaures Ammoniak
Chlornatrium, und das erstere zersetzt sich in gasförmigen St
stoff und in Wasser. *(Archiv d. Pharm. März 1840.)*

XLI.

*Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.**)

II. *Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen. Von J. Dumas.*

(Compt. rend. T. X. pag. 149).

Ich beabsichtige in dieser Denkschrift verschiedene Gesetze deren Folgerungen auseinander zu setzen und zu verhan-, welche so oft der Gegenstand wichtiger Mittheilungen vor Academie gewesen sind, dass ich es für unnütz erachten rde, sie aufzufordern, ihre gespannte Aufmerksamkeit hier- zu richten, wenn die Entwickelungen, von denen ich hier echen will, nicht eine ungewöhnliche Länge erhalten hätten. Academie wird mir indessen verzeihen, wenn sie die Wich- keit und die Verschiedenheit der Fragen erkannt haben wird, lche ich gezwungen war, hier zu berühren, und welche sich folgenden sechs Fragen vereinigen lassen:

1) Kann man in jeder Verbindung Aequivalent für Ae- valent, die Elemente durch einfache Körper ersetzen oder durch ammengesetzte Körper, welche ihre Rolle spielen können?

2) Gehen diese Substitutionen nicht oft vor sich, ohne dass allgemeine Natur der Verbindung dadurch verändert würde; ören die so entstandenen Körper dann demselben *chemischen pus* an?

3) Kann in anderen Fällen diese Substitution Producte ern, welche völlig verschieden sind in ihren Reactionen von en, aus welchen sie entstanden; kann man sie nun dennoch rachten als zu demselben *Molecular-Typus* gehörend?

4) Kann die Nomenclatur der organischen Substanzen von zt an in der Art verbessert werden, dass der Name eines

---

*) Fortsetzung von Bd. XIX. 312.

jeden Körpers zugleich auch den chemischen Typus oder sogar den *Molecular-Typus* anzeigt, zu welchem er gehört?

5) Zwingen uns die Erscheinungen der Substitution vollständig den Werth zu verändern, welchen wir bis jetzt den organischen Radicalen beigelegt haben?

6) Ist die elektrische Wirksamkeit, welche den Elementen der Verbindungen durch die elektro-chemische Theorie beigelegt wurde, nicht völlig in Widerspruch mit den Erscheinungen der Substitutionen?

Ich werde nach einander eine jede dieser Fragen einer aufmerksamen Prüfung unterwerfen und mich nur an die allgemeinen Erscheinungen und Resultate halten, ohne die technischen Details zu berühren, welche in einer anderen Abhandlung ihren Platz finden werden.

Gesetz der Substitutionen.

Es sind einige Jahre her, dass Herr Gay-Lussac in seinen Vorlesungen einen sehr einfachen Versuch erwähnte, welcher seitdem der Ausgangspunct von unendlichen Untersuchungen und Entdeckungen geworden ist. Wenn man das Wachs mit Chlor behandelt, sagte der ausgezeichnete Lehrer, so verliert es, wie ich sah, Wasserstoff und nimmt genau das gleiche Volumen an Chlor auf, welches an Wasserstoff ausgeschieden ist.

Ich unterwarf meinerseits ähnlichen Versuchen das Terpentinöl und überzeugte mich, wie es auch vor Kurzem Herr Deville gefunden hat, dass dieses sehr leicht 8 Volumina Wasserstoff verliert und dafür 8 Volumina Chlor aufnimmt, so dass die Verbindung $C_{20} \begin{matrix} H_{24} \\ Cl_8 \end{matrix}$ gebildet wird aus der ursprünglichen $C_{20}\ H_{32}$.

Zu gleicher Zeit untersuchte ich die Zusammensetzung einiger aussergewöhnlichen Producte, welche aus dem Alkohol entstehen, nämlich das Chloral, Chloroform, Bromoform und Jodoform, von denen ich eine genaue Analyse gegeben habe und deren Bildung ich versuchte zu erklären.

Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurde zum ersten Male das Substitutionsgesetz aufgefunden. Aber da man damals glaubte, dass der Alkohol und gewisse andere organische Substanzen

sser fertig gebildet enthielten, so musste das Substitutionsetz, wie ich es damals vortrug, dieses Wasser eine Rolle len lassen, welche der Gegenstand vieler Einwürfe geworist. Auf diesen Punct im Detail zurückzukommen, würde diesen Augenblick ohne Interesse sein; denn die Chemiker, welie die Wirklichkeit der Substitutionen annehmen, haben meistenie die Ansicht verlassen, dass sich das Wasser in den Körwirklich befinde, welche dem Substitutionsgesetz unterworsind *). Obgleich die Rolle, welche ich dem Wasser schrieben hatte, sich mit den allgemeinen Gesetzen der mie vereinigen lässt, so muss man doch, da eine solche einigung jetzt unnütz geworden ist, das Substitutionsgesetz folgenden Ausdruck beschränken:

Wenn man eine organische, wasserstoffhaltige Substanz Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff behandelt, so entziehen Körper im Allgemeinen den Wasserstoff, und für ein Aealent des ausgeschiedenen Wasserstoffs wird ein Aequivavon Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff in die Verbindung genommen. Ist diese Erscheinung allgemein? hat sie einen nthümlichen Charakter? diess sind die Fragen, welche ich untersuchen will. Ein Jeder weiss jetzt, dass man bei der enseitigen Einwirkung der Körper gewisse Beziehungen in Gewichte wahrnimmt, dass es nicht hinreicht zu sagen, der Schwefel und der Sauerstoff auf das Zink, das Blei w. einwirkten und sich mit ihm verbänden, sondern dass man n muss, dass eine Gewichtsmenge des Schwefels, welche ch 201 ist, des Sauerstoffs, welche gleich 100 ist, sich mit r Gewichtsmenge von Zink verbinden, welche gleich 403 ist, von Blei gleich 1294. Diese Gewichtsmengen sind die

*) Man wird überdiess bemerken, dass, als ich annahm, das Chlor etze dieses Wasser, trenne davon den Wasserstoff und liesse Sauerstoff in der Verbindung, diess eine sehr logische Annahme . Ein ganz analoger Fall wurde in dem benzoësauren Silberoxyd efunden, welches durch Brom zersetzt wird, indem sich Bromer bildet und der Sauerstoff des Silberoxyds an die Benzoësäure t. Wenn ich hinzugefügt hatte, dass der Sauerstoff selbst das undene Wasser zersetzen könnte, so liess ich mich durch die orie der Cämentation leiten, wo man annimmt, dass das Eisen Kohleneisen zersetzt.

chemischen Aequivalente. Eine jede chemische Reaction
zwischen ihnen oder ihren Multipeln statt.

Wenn man nun sagt, dass in einer organischen Verb
ein Aequivalent Wasserstoff ausgeschieden und ersetzt
kann durch ein Aequivalent Chlor, so spricht man nur ei
setz aus, welches mit dem der chemischen Aequivalente
kommen in Einklang steht. Ein Jeder begreift, dass, w
krystallisirter Körper, indem er Wasserstoff verliert und
aufnimmt in solchen Verhältnissen, dass die Aequivalent
damit übereinstimmen, und einen gleichfalls krystallisirten
per erzeugt, man daraus schliessen müsste, dass die T
der chemischen Aequivalente falsch sei. Das Substit
gesetz muss also mit der Theorie der Aequivalente ü
stimmen, wie diess der allgemeine Ausdruck, den man ihm
schon andeutet. Wenn man aber sagt, dass das Substit
gesetz keinen eigenthümlichen Charakter habe, dass es
sei als ein einzelner Fall der chemischen Theorie der
valente, so ist diess nur ein Doppelsinn, oder ein unerme
Schritt. Dass dieser Schritt übersprungen war, als das Substit
gesetz ausgesprochen wurde, dass nichts die Ursache da
einem theoretischen Princip anzureihen, vorhersehen liess
greife ich leicht. Auch nimmt unter den Einwürfen der den
Chemiker gegen das Substitutionsgesetz, dieser immer den
Rang ein.

Die Gelehrten, welche seit einigen Jahren auf diese
die Sache betrachteten, hatten ohne Zweifel Recht, ab
mussten überrascht sein, zu sehen, wie so viele geschickte
ner sich ihnen darin widersetzten, einen speciellen Ch
darin zu erblicken.

Ich für meinen Theil glaubte schon vor 5 Jahren
Gesetz der Substitutionen gekommen zu sein und zu
ausserordentlicher Wichtigkeit; damals vertheidigte ich es
Man darf nicht erwarten, dass ich meine Meinung ändern
als der ausgezeichnetste Chemiker von England, Herr Gra
sie ohne Bedenken annahm, als Herr Liebig, nachdem
auf das Lebhafteste geprüft hatte, sie gleichfalls annah
sie nun als eine ausgemachte Sache in der Wissensch
trachtet, als so viele Arbeiten, häufig unternommen, um a
weis gegen die Theorie zu dienen, nur dazu gelangte

e vollständige Bestätigung zu verleihen, als man endlich, eit davon entfernt, in dem Substitutionsgesetz eine einzelne atsache eines Versuches zu erblicken, dahin gelangte, seine arhen ergründen zu können.

Wenn man, wie Herr Pelouze, in den Erscheinungen der stitution nichts als einen einzelnen Fall der Aequivalentenorie erblickt, so werden zwei längst bekannte Thatsachen eine Neuigkeit ausgegeben, nämlich, dass die Einwirkung eier Körper auf einander nicht immer eine Substitution zur ge habe, und zweitens, dass, wenn dieselbe zu Stande käme, in den Aequivalenten stattfände. Diess hindert nicht, dass Erscheinung der Substitutionen einen speciellen Charakter tze und einen einzelnen Fall in der chemischen Wirkung nache, dass sie durchaus von allen andern unterschieden rden muss.

Um sich zu überzeugen, dass die Erscheinungen der Subtionen nicht allgemein sind, hat man nur nöthig meine Abdlung über die Chloressigsäure zu lesen. Man sieht darin, ausser der Chloressigsäure sich Oxalsäure und Kohlenre entwickelt, deren Entstehung wenigstens für den Moment t nach dem Substitutionsgesetz erklärt werden kann. Noch er genügt es, einen Augenblick bei meiner Arbeit über den igo zu verweilen: man sieht darin, dass der weisse Indigo er dem Einfluss des Sauerstoffs ein Acquivalent Wasserstoff dert, ohne etwas dafür aufzunehmen. Es findet also keine stitution statt*). Später haben die Herren Liebig u. Wöh- in ihrer schönen Arbeit über die Harnsäure ganz ähnliche

*) Die Untersuchung des Herrn Dumas, welche den Indigo be- und welche derselbe nicht allein hier als eine grosse Stütze er Ansichten betrachtet, ist mit einigen Fehlern behaftet, deren tsächlichster darin besteht, dass er die Zusammensetzung des en Indigblau's falsch erkannt hat. Nach den Untersuchungen Erdmann und mir über die Zusammensetzung dieses merkwür- Körpers dürfen wir keinen Augenblick in Zweifel sein, dass Dumas 2 pCt. Kohlenstoff darin übersehen hat, ein Fehler, her aus der Untersuchungs-Methode der französischen Gelehrten erklärt und welcher nur durch gewisse Vorsichtsmaassregeln ngen werden kann. In Erdmann's Arbeit über die Einwirkung Chlors auf den Indigo wird man die Beweise dieser Behaup- finden. R. F. Md.

Thatsachen beobachtet. Ganz neuerlich hat Herr K
gleichen bei den Farbstoffen des Lakmus aufgefunden.

So ist also die Erscheinung der Substitutionen nic
mein, vielmehr ist gerade diess einer ihrer wesentlichst
raktere, wie man sogleich sehen wird.

Nicht allein fehlt ihr die Allgemeinheit, da ei
unter dem Einfluss des Sauerstoffs Wasserstoff verlier
ohne etwas anderes aufzunehmen, sondern auch aus dem e
gesetzten Grunde. Das ölbildende Gas z. B. kann,
4 Aequivalente Wasserstoff verliert, wie ein Jeder wei
6 Aequivalente Chlor aufnehmen. Jemand, der nicht
telstufen dieser Reaction untersucht hat, wie es Herr R
gethan, würde, indem er den ersten und den letzten K
ser Reaction betrachtet, mit Unrecht darin eine Anwen
Substitutionsgesetzes finden.

In diesem Augenblick wird diess ohne Mühe er
dem man sagt, wenn der weisse Indigo Wasserstoff
ohne dafür etwas aufzunehmen, so geht er in einen n
lecular-Typus über; wenn man weiss, dass das ölbild
einen Chlorkohlenstoff erzeugen kann, welcher demselb
angehört, und, durch eine neue Aufnahme von Chlor, ei
Chlorkohlenstoff von verschiedenem Typus. Das Sub
gesetz findet also Anwendung, wenn die Körper ih
gangs-Typus beibehalten, im entgegengesetzten Falle
wir es nicht. Aus diesem Grunde dient es dazu zu un
den, welche Körper ihren Molecular-Typus beibehalten
und welche ihn verlieren. Es ist aber nicht nöthig
Erklärung zurückzukommen, wenn man nicht, wie
den Wunsch hat, so deutlich wie möglich zu sein,
Nothwendigkeit darzuthun, das Substitutionsgesetz vo
chemischen Reactionen zu trennen. Dasselbe spricht a
in einem organischen Körper 1, 2, 3 Aequivalente W
ausgeschieden werden können, welche durch 1, 2, 3
lente Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff ersetzt werden. E
gleicher Zeit, dass aus diesen Substitutionen Körper
werden, deren Eigenschaften man in den meisten Fä
voraussehen können. Es zeigt an, dass diese React
sind, welchen die Körper am leichtesten unterworfen

sie am häufigsten erleiden, indem sie dabei am wenig-
ändert werden.

evor das Gesetz ausgesprochen war, würde Niemand
hen können, wie ein wasserstoffhaltiger Körper sich
dem Einfluss von Chlor und Sauerstoff verhalten würde.
eiss es Jedermann und ein jeder Chemiker führt in we-
Tagen mit Hülfe dieses Führers Arbeiten aus, welche
ahre erfordert haben würden, ehe man es verstand, sich
n zu bedienen.

an frage die Theorie der Aequivalente, was geschehen
enn man den Aether der Einwirkung des Chlors unter-
sie wird antworten, dass sie nichts davon weiss, oder
r, was auf dasselbe hinauskommt, sie wird Hunderte von
en Fällen anführen, unter welchen man wählen kann.
ther kann nach und nach seine 5 Aequivalente Wasser-
erlieren, ohne etwas dafür aufzunehmen; daraus ent-
5 neue Körper.

kann 1, 2, 3, 4, 5 oder noch mehr Aequivalente Chlor
nen, ohne etwas zu verlieren, und daraus entstehen, wenn
ill, 10, 20, 30 neue Körper.

kann, indem er 1 oder 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff
, Chlor absorbiren in mehr oder weniger zahlreichen Aequi-
n, und bei dieser dritten Hypothese würde die Zahl der
ungen unermesslich gross sein können. Endlich würde
f Verschiedenheiten von unendlich vielen Verbindungen
n, wenn man hinzufügt, dass auch der Sauerstoff des
n ausgeschieden werden könnte, sei es nun im freien Zu-
, oder als Wasser, oder als Kohlensäure. So kündigt
orie der Aequivalente eine unendliche Anzahl von Ver-
gen an, sie ist befriedigt, wenn die Substanzen, welche
ther verliert und aufnimmt, nur in dem Verhältniss der
alente stehen.

ess ist nicht der Fall mit der Substitutionstheorie. Sie
et, dass, wenn der Aether Wasserstoff verliert, er dafür
aufnehmen muss. Es giebt nur 5 mögliche Fälle, welche
f das Entschiedenste voraussehen kann:

C_4	C_4	C_4	C_4	C_4	C_4
H_5	$H_4\ Cl.$	$H_3\ Cl_2$	$H_2\ Cl_3$	$H\ Cl_4$	Cl_5
O	O	O	O	O	O.

Unter diesen sind 3 schon bekannt, und man läuft wenig Gefahr, wenn man die Entdeckung der beiden andern als wahrscheinlich ansieht.

Das Substitutionsgesetz sieht also in diesen 5 Verbindungen die *allernächsten* und die *allernothwendigsten* Veränderungen des Aethers. Die Theorie der Aequivalente sieht darin einige Veränderungen, welche mehr oder weniger *möglich* sind. Die eine derselben sagt, diese 5 Körper müssen gebildet werden und zwar zuerst mit grosser Leichtigkeit und in grosser Menge. Die andere sagt, dieselben können gebildet werden und zwar zugleich mit vielen andern.

Handelt es sich um die Essigsäure, so würde die Aequivalenten-Theorie eine grosse Menge von möglichen Verbindungen voraussehen lassen, so dass man bei der Untersuchung eines jeden Führers ermangelte. Das Substitutionsgesetz, viel genauer, kündigt an, dass die Essigsäure, indem sie 1, 2, 3 Aequivalente Wasserstoff verliert, auch 1, 2, 3 Aequivalente Chlor aufnimmt und auf diese Weise 3 Verbindungen erzeugen kann. Eine derselben ist die wirkliche Chloressigsäure.

Unter einer Menge von möglichen Reactionen, welche die Aequivalenten-Theorie gleichfalls voraussieht, weiss die Substitutions-Theorie mit Sicherheit die herauszufinden, welche wirklich zu Stande kommen werden. Sie sieht sie voraus, sie sagt sie voraus und bis jetzt hat sie noch niemals getäuscht.

Wie würde man ohne sie 4 oder 5 gemischte Producte trennen können, welche sich so wenig von einander unterscheiden und die man bei kürzlich untersuchten Reactionen erhalten hat? Wie würde man sich überzeugt haben, dass man den Punct der Einwirkung noch nicht erreicht hat, welchen man hervorbringen will, wenn die Formeln, welche sich mit dem Substitutionsgesetz nicht vereinigen lassen, dem Beobachter nicht zum Merkmale dienten? Man erlaube mir eine Vergleichung aus dem gewöhnlichen Leben. Denken wir uns einen Menschen, welcher Schach spielen sieht, ohne die geringste Kenntniss von diesem Spiele zu haben, er wird bald bemerken, dass man die Figuren nach bestimmten Regeln des Spieles gebrauchen muss. In der Chemie sind die Aequivalente unsere Figuren, das Gesetz der Substitutionen ist eine von den Regeln, welche ihren Schritt beherrschen. Und eben so wie bei dem schrägen Schritt

Bauern nothwendig ein Bauer den andern ersetzen muss, es auch bei den Erscheinungen der Substitution, es muss Element das andere ersetzen. Diess hindert nicht, dass der r vorwärts geht, ohne dass er etwas nimmt; eben so hindert Substitutionsgesetz nicht, dass ein Element auf einen Kör- einwirkt, ohne etwas daraus zu vertreiben oder darin zu tzen. Wie kann man glauben, dass die Kenntniss der Regeln, be das Spiel des Schachspielers beherrschen, unnütz sei, um die zu erklären, welche sich darbieten, um die vorhersehen zu , welche sich aus der verschiedenen Stellung und den ver- denen Umständen ergeben werden?

Es sind diess die Vorausblicke, welche immer durch Experiment gerechtfertigt werden und welche das Gesetz Substitutionen charakterisiren. Wenn sich dasselbe an die rie der Aequivalente anschliesst, so geschieht diess nur, eine jede chemische Erscheinung dem Gesetz der Aequi- te folgt, und weil die Thatsachen der Substitution chemi- Erscheinungen sind. Eine jede *mögliche* Thatsache in der mie schliesst sich an die Aequivalente an, und eine jede sache, welche *wahr* ist, muss auch *möglich* sein, und so, wie das Wahre das Mögliche in sich schliesst, esst auch die Theorie der Aequivalente das Gesetz der itutionen ein.

Bis jetzt habe ich so gesprochen, als wenn das Gesetz Substitutionen sich nur auf die Ersetzung des Wasserstoffs ge, welche in der That die ersten Beispiele davon lieferte. die Chemiker wissen, dass in einer organischen Substanz allein der Wasserstoff, sondern auch der Sauerstoff und Stickstoff ersetzt werden können, wie zahlreiche Beispiele eisen. Man kann sogar wirkliche Substitutionen auf den enstoff anwenden, was hinreichend beweist, wie künstlich Classificationen der organischen Substanzen sind, welche n auf die Unabänderlichkeit der Aequivalente des Kohlen- aller Verbindungen derselben Familie gegründet sind.

In einer organischen Verbindung können also alle Ele- te nach einander ausgeschieden und ersetzt werden. Dieje- en, welche am allerleichtesten verschwinden, abgesehen von wissen Bedingungen der Stabilität, welche man in diesem genblick noch nicht vorhersehen kann, sind diejenigen, deren

Verwandtschaft zu einander am meisten Energie besitzt halb ist es so leicht, den Wasserstoff auszutreiben und setzen, deshalb leistet der Kohlenstoff so viel Widerstand wir kennen wenig Körper, welche auf den Kohlenstoff ken, ohne es zugleich auf den Wasserstoff zu thun. endlich noch hinzu, dass das Gesetz der Substitution allein erlaubt, das Verschwinden gewisser oder aller eines organischen Körpers vorauszusehen und ihre Er durch neue Elemente, sondern auch eine ähnliche Ent gewisser zusammengesetzter Körper. So können das das Kohlenoxydgas, die schweflichte Säure, das Stickst die salpetrige Säure, das Amidogen und mehrere and sammengesetzte Körper ganz auf dieselbe Weise wie E wirken und den Wasserstoff ersetzen, während sie neu bindungen erzeugen.

Das Substitutionsgesetz ist also eine unerschöpfliche von neuen Entdeckungen. Es leitet die Hand des Ch welcher sich ihm anvertraut, es vernichtet seine Fehler, es ihm die Ursache derselben zeigt, und unter einer Ma möglichen, aber unsicheren Reactionen, bezeichnet es nige, welche die nächsten, die leichtesten und intere sten sind.

Diese Zukunft, so reich an erreichbaren Thatsach voll von zugänglichen Entdeckungen, welche das S tionsgesetz den Augen des Chemikers entfaltet, rechtferti Ausspruch meines Freundes Ampère. Als ich mit ihm v sem Gesetze sprach, wollte auch er zuerst es verwech den gewöhnlichen Reactionen der Aequivalente; als ich noch unvollkommenen Gesichtspuncte ihm entwickelte und suchte dieselben festzustellen, rief er aus: „ach, mein Freu beklage ich Sie, Sie finden eine Arbeit für Ihr ganzes

Diese Voraussagung würde sich bestätigen, wenn viele ausgezeichnete Männer, indem sie sich diesem Gesetz schlossen, ihm einen Aufschwung gegeben hätten, meinen Theil an der Arbeit weniger nothwendig machte.

Chemische Typen.

Für sich selbst betrachtet, bietet das Substitution eine hinreichende praktische Wichtigkeit dar, um die No

zu rechtfertigen, die allgemeinsten Erscheinungen in der zu unterscheiden. Diese Unterscheidung wird indessen nderweitig nothwendig, wenn man der Art von Instinct welche uns zwingt, ein Naturgesetz zu betrachten, welch an die geheimnissvollsten und wichtigsten Erscheinuner Wissenschaft anschliesst. Ich will von der Existenz *emischen Typen* sprechen, welche fähig sind, ohne zerwerden, die eigenthümlichsten Umänderungen zu erleind deren einzelne Elemente nach einander verschwinden und durch andere ersetzt werden. Ich will sprechen esen *organischen Typen*, deren Annahme in dem Reich ganischen Chemie mir für künftig unvermeidlich erschien ge der besten Untersuchungen, welche durch das Substigesetz hervorgerufen worden wären.

o betrachte ich die Essigsäure, welche sich in Chloresre umwandeln kann, ohne etwas von ihrer Sättigungsät zu verlieren, und die Chloressigsäure, in der der Was- durch Chlor ersetzt ist, als zu einem und demselben Typus demselben Geschlechte gehörig. Als ich vor 5 Jahren nalogie des Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms mit asserfreien Ameisensäure aufstellte, wenn ich hinzufügte, das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauerstoff ersetzt werönnten durch elektro-negative Elemente, den Schwefel, den hor und das Arsenik, so hatte Niemand die geringste erigkeit dagegen erhoben; diese Reihe von Formeln hat Wissenschaft ohne das geringste Hinderniss Eingang en. Nur indem die Entwickelung der Wissenschaft dangte, zu behaupten, der Wasserstoff und das Chlor könch gegenseitig in einer Verbindung ersetzen, lehnten sich in ihrer Ueberzeugung dagegen auf. Wir sind daher gekommen zu prüfen, was man unter einem *organischen* verstehen muss, und diesen Punct näher zu beleuchten. kann man, da das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauerurch einander ersetzt werden können, ohne dass der Tyer Verbindung dadurch vernichtet würde, dem Wasserstoff Fähigkeit absprechen? oder mit anderen Worten, kann da das Jodoform, das Bromoform, das Chloroform, das Oxy- Arten derselben Gattung sind, diesen gleichen Charakter Hydroform, nämlich dem Gase der essigsauren Salze, ver-

sagen, da dieses Wasserstoff und nicht mehr einen elektro-
tiven Körper einschliesst?

Bevor ich meine Meinung ausspreche, welche übrige
kannt ist, ist es nothwendig, 3 Puncte zu unterscheiden,
Schwierigkeit machen: diess ist die Definition der che
Typen, die der Fundamental-Eigenschaften, und der Au
der Rolle des Wasserstoffs und des Chlors in den Körpe

Seit langer Zeit schon von der Nothwendigkeit übe
eine gute und natürliche Classification der organischen
aufzustellen, habe ich die Grundlagen ihrer wesentlichen
schaften aufgesucht. Die Entdeckung der Chloressigsäu
für mich eine Gelegenheit, eine Ansicht dieser Art aufzu
Die Essigsäure und die Chloressigsäure als entschieden
bindungen stellen zwei Arten dar, welche ich in eine un
selbe Classe gebracht habe, indem sie gleiche Forme
gleiche Fundamental-Eigenschaften besitzen. Ich will
In eine Classe alle Verbindungen bringen, welche bei
Formel auch ähnliche chemische Eigenschaften zeigen.

Das Chloroform, Bromoform und Jodoform bilden ein
dieser Art.

Das ölbildende Gas und die daraus abgeleiteten chl
gen Producte stellen ebenfalls eine dar. Die Essigsäu
die Chloressigsäure bilden eine dritte, und so fort.

Ich ordne also in eine Classe, oder was auf dassel
auskommt, ich betrachte als zu demselben chemischen
gehörig *die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequ
ten einschliessen, in denen diese auf dieselbe Art und
vereinigt sind, und welche dieselben chemischen Fundam
eigenschaften besitzen.*

Die Erklärung der chemischen Typen schliesst also
Eigenschaften ein, welche ich fundamental nenne. Wor
erkennt man eine Fundamental-Eigenschaft? Diess ist eine
welche leicht zu beantworten ist, durch Beispiele, welch
tig erscheinen werden.

Wenn man Chloressigsäure mit einem Alkali kocht,
sie gänzlich zerstört, indem sich Kohlensäure bildet und
roform. Wenn man, wie ich es thue, Essigsäure und
essigsäure in eine Classe bringt, so ist man gezwungen
zu schliessen, dass sich die Essigsäure, wenn man sie

en behandelt, gleichfalls in Kohlensäure umwandeln wird
in einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Chloroform ent-
cht, nämlich das Sumpfgas; dieses ist auch genau das Re-
t des Versuchs.

Aber, sagen die Herren Pelouze und Millon, diese
nlichkeiten sind nur zufällig. Wenn Essigsäure mit Baryt-
e erhitzt wird, so bestimmt der Baryt die Bildung der Koh-
äure, und diese wird der Essigsäure in dem Maasse entzo-
, als sie dieselbe liefern kann.

Nehmen wir für den Augenblick diesen ersten Punct an,
halb wird der Ueberrest der Elemente der Essigsäure Sumpf-
und keinen andern Körper bilden? Es giebt 4 Gleichungen,
che bei der niedrigen Temperatur, in der diese Reaction vor
geht, alle gleich zulässig sind. Wenn die Essigsäure im-
Kohlensäure liefert, so kann sie ausserdem noch geben

1. Kohlenstoff und Wasserstoff $C_2\ H_8$
2. Methylen und Wasserstoff $C_2\ H_4 + H_4$
3. ölbildendes Gas und Wasserstoff $2C\ H_2 + H_4$
4. Sumpfgas $C_2\ H_8$.

Wenn man die allgemeinen Kräfte der Chemie nicht um
fragt, so stellen sich wenigstens 4 Annahmen dar, unter
n zu wählen man keinen Grund hat. Es sind diess die mög-
en Reactionen. Wenn man die Betrachtung der Typen mit
nzieht, so wird man unter diesen 4 möglichen Reactionen die
wendige herausfinden, nämlich die, welche 4 Volumina Koh-
asserstoff erzeugt, der dem Chloroform entspricht.

Es genügt nicht die Zersetzung der Essigsäure durch die
hen zu erklären, wenn man sagt, dass diese die Bildung
so viel Kohlensäure bestimmen als sich eben bilden kann,
muss auch Rechenschaft geben von der Entstehung des
pfgases. Wenn man aber 4 Gleichungen hat, welche in
hem Maasse möglich sind, wie soll man da nun wählen?
sieht leicht, die Kenntniss der organischen Typen stösst
dieselbe Schwierigkeit, wie das Gesetz der Substitutionen.
verweist die Typen auf die allgemeinen chemischen Kräfte,
man die Substitutionen zu den Aequivalenten verwies. Die
wort ist dieselbe. Wenn man die allgemeinen chemischen
te allein in Thätigkeit setzt, so ist die Zerlegung der Es-
äure in Kohlensäure und in Sumpfgas eine mögliche That-

sache. Wenn man von der Analogie ausgeht, welch
schen Essigsäure und Chloressigsäure besteht, so wir
Thatsache zu einer nothwendigen. Im ersten Falle wür
vollständig begriffen haben, wenn sich Kohle absetzte
Methylen oder ölbildendes Gas sich entwickelte. In den
ten ist es nothwendig, dass sich Sumpfgas erzeugt. E
dessen klar, dass die Entstehung der Kohlensäure und des
gases durch die Zersetzung der Essigsäure mittelst de
lien eine Thatsache ist, welche den allgemeinen Ideen
Chemie nicht widerspricht, welches sich erklärt durch
gemeinen Verwandtschaften, welche sich hier darbieten
brauchte nicht besonders nachgewiesen zu werden; ein
bende Thatsache ist auch jedesmal möglich.

Von den allgemeinen Gesichtspuncten der Chemie
trachtet, *konnte* das Sumpfgas sich bilden, von denen
ganischen Typen *musste* es sich bilden.

Wir wollen jetzt weiter gehen: nehmen wir an, das
gas wäre der Einwirkung des Chlors unterworfen, so
sich sehr viele und verschiedene Reactionen bilden
wenn man nur die allgemeinen Gesetze der Chemie
Von dem Gesichtspuncte der Typen aus betrachtet, w
Sumpfgas dem Chloroform, dem Methyläther entspric
der Kohlenwasserstoff folgende Reihe liefern:

$C_2\ H_8$

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffsaures Methylen

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$ dasselbe, gechlort

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}\right\}$ Chloroform

$C_2\ Cl_8$ Chlorkohlenstoff.

Man weiss aus den Versuchen, welche ich der A
vor Kurzem mitgetheilt habe, dass das Sumpfgas de
sauren Salze sich unter dem Einfluss des Chlors in Ch
lenstoff umwandelt $C_2\ Cl_8$, wie die Theorie der Typen
nothwendig vorausgesehen hat. Ich füge hinzu, das
der Chlorkohlenstoff zu Stande kommt, sich erst Ch
bildet. Wenn aber das Sumpfgas dem Chloroform ve
entspricht, eben so wie die Essigsäure der Chloressigs

auch das Sumpfgas in Chloroform eben so nothwendig wandelt werden, wie die Essigsäure selbst in das Sumpf- Wenn diese nothwendigen Thatsachen durch den Ver- als wahr erwiesen wurden, und man kommt nun erst dar- dieselben als möglich zu erweisen, da sie nicht in Dishar- mit den allgemeinen Gesetzen der Chemie stehen, so be- ich, dass man nicht die Schwierigkeit überwunden hat. nem solchen Falle musste man zeigen, wie die allgemeine rie gestattet vorauszusehen, dass die Essigsäure Sumpfgas muss, und dass dieses Sumpfgas wiederum Chloroform muss.

Weit entfernt zu glauben, dass ich bei der Aufstellung Classen, um die Essigsäure und die Chloressigsäure, das pfgas und das Chloroform zu vereinigen, zu weit gegangen hatte ich mich im Gegentheil zu sehr beschränkt.

Ich beharre indessen bei meiner Meinung, dass es gestat- ei, *die Körper in eine Classe zu setzen, welche dieselbe ahl von Aequivalenten einschliessen, diese auf gleiche se vereinigt haben und ausserdem dieselben chemischen damentaleigenschaften besitzen.*

In dieser Discussion über die Charaktere der chemischen en und über die wirkliche Annahme der Fundamentaleigen- ften der Körper, habe ich nichts gesagt über die identische e, welche man in den verschiedenen Verbindungen dem Chlor dem Wasserstoff zuschreibt.

Es war diess jedoch, wie man leicht voraussehen konnte, Punct, auf den Herr Berzelius vorzüglich seine Aufmerk- keit richtete und den er namentlich bekämpfte, indem er alle ne Formeln veränderte und sie durch neue ersetzte. Bis habe ich noch nichts darauf geantwortet. In der That ich nichts hinzufügen zu folgender Note, welche mir Herr big zur Veröffentlichung in seinem Namen mitgetheilt hat: Interesse der Wissenschaft, sagt Herr Liebig, muss ich ren, dass ich die Meinungen von Berzelius nicht theile; sie beruhen auf einer Masse von Annahmen, welche nicht iesen sind. Man hat in der Mineral-Chemie die eigenthüm- Erscheinung, dass das Mangan in der Uebermangansäure h Chlor ersetzt werden kann, ohne dass dadurch die Form Salze geändert würde. Man kann indessen kaum 2 Kör-

per finden, zwischen denen eine so grosse Unähnlichkeit chemischen Eigenschaften existirte, als zwischen dem Ch dem Mangan. Eine Erfahrung dieser Art kann nich weiter untersucht werden, man muss der Thatsache ihre zen Werth lassen und sagen: das Chlor und das Mang nen sich gegenseitig ersetzen, ohne dass die Natur de bindung dadurch geändert würde. Ich sehe nicht ein, diese Art sich zu verhalten als unmöglich bei andern betrachtet werden soll, z. B. bei dem Chlor und dem serstoff."

„Die Deutung der Erscheinungen, welche Herr vorgeschlagen hat, scheint mir den Schlüssel abzuge die meisten Thatsachen der organischen Chemie. Ohne zu nen, dass die Körper sich in grosser Anzahl von Verbin nach der elektrischen Ordnung ersetzen, so glaube ich dass man aus der Art und Weise, wie sie sich in den schen Verbindungen verhalten, den Schluss ziehen mus eine gegenseitige Substitution der einfachen oder zusam setzten Körper ganz nach Art der isomorphen Sub betrachtet werden muss, als ein wirkliches Naturgesetz. Substitution kann stattfinden zwischen Körpern, welche dieselbe Form, noch eine analoge Zusammensetzung hab hängt ausschliesslich von der chemischen Kraft ab, welc mit dem Namen der Verwandtschaft bezeichnen." Diese nungen sind in der That vollständig mit denen übereinstim welche ich selbst ausgesprochen hatte, als ich das Prin Substitutionen mit dem des Isomorphismus verglich u Körper desselben chemischen Typus mit den isomorphen stanzen selbst.

Ich will nicht sagen, dass die Körper desselben schen Typus immer dieselbe Form darbieten müssen; sehr wahrscheinlich, dass diess nicht der Fall ist, aber b fehlen darüber noch die Beobachtungen.

Mechanische Typen.

Nachdem ich auf hinreichende Weise meiner Ueberz nach die Existenz gewisser chemischer Typen festgestellt versuchte ich die allgemeine Anwendung dieser Theor Typen auf alle bekannten, durch die Substitution gebildeten

ch nahm dieses System von Ansichten zur Grundlage s Vortrages in der *École de Médecine* im verflossenen .

Aber immer getreu dem experimentellen Gange und nie- geneigt, mich von demselben zu entfernen, fragte ich , ob man wohl Körper mit derselben Formel und durch itution gebildet, aber mit den augenscheinlichsten verschie- chemischen Eigenschaften begabt, in eine Classe neben der stellen dürfe.

Ich sagte, die durch Substitution gebildeten Körper theilen in zwei Kategorien: die einen gehören evident zu dersel- Gattung, zu demselben chemischen Typus, die andern ge- nicht dazu. Welche Stelle ist dieser Classe von Kör- anzuweisen? Die Antwort blieb nicht lange aus und sie ht dem Substitutionsgesetz einen Grad von Allgemeinheit Wichtigkeit, welchen ich hier nicht zu entwickeln brauche, n Andeutung aber mir die Ideenfolge vorschreibt. Die ndernswürdige Arbeit des Herrn Regnault hat in der der Substitutionstheorie eine ganz unerwartete Entwickelung hen. Nichts ist natürlicher, als Körper in ein und dieselbe e zu stellen, welche so verwandt mit einander sind, wie ssigsäure und die Chloressigsäure; aber man muss sehr gute le haben, wenn man annehmen will, dass eine wirkliche gie besteht zwischen folgenden Substanzen:

Sumpfgas	$C_2H_2H_6$
Methylenäther	$C_2O\ H_6$
Ameisensäure	$C_2H_2O_3$
Chloroform	$C_2H_2Cl_6$
Bromoform	$C_2H_2Br_6$
Jodoform	$C_2H_2J_6$
Methylenäther, gechlort	$C_2OH_4 \left.\right\} Cl_2$
Methylenäther, zweifach gechlort	$C_2OH_2 \left.\right\} Cl_4$
Methylenäther, dreifach gechlort	C_2OCl_6
Chlorwasserstoff-Methylen	$C_2Cl_2H_6$
Dasselbe gechlort	$C_2Cl_2H_4 \left.\right\} Cl_2$

— zweifach gechlort $C_2Cl_2H_2 \left.\begin{matrix} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$

Der Chlorkohlenstoff $C_2Cl_2Cl_6$.

Unter diesen Körpern, welchen man ohne die g Gezwungenheit noch die Blausäure und das Ammoniak ben könnte, findet man Basen, Säuren, neutrale Körp nach den gewöhnlichen Vorstellungen solche, die am nigsten zusammen gehören.

Herr Regnault nimmt an und will es beweisen, in dieser Reihe aufgestellten und, um chemisch zu re verschiedenartigen Körper, und dass alle diejenigen, die analoge Reihen zusammenfassen lassen, das gemeinsc haben, dass sie einem und demselben *mechanischen* System hören. Ich wiederhole, dass ich hier nicht Ansichten andersetzen will, welche ihr Erfinder später selbst ause setzen wird. Aber ich musste zeigen, worin sich die sichten von denen unterscheiden, welche ihnen vorang waren, und wie sie das zu vervollständigen scheinen, w in diesem Augenblick die allgemeine Theorie der Subst nennt. Uebrigens ist es leicht, diese Ideen auf die Weise durch folgende drei Propositionen auszudrücken.

1) Die Erfahrung beweist, dass ein Körper ein Elemente verlieren und an die Stelle desselben, Aeq für Aequivalent, einen andern aufnehmen kann.

2) Wenn sich ein Körper in der Art verändert, man annehmen, dass sein Molecül dabei unverändert g ist, indem es eine Gruppe, ein System bildet, in welche einfach ein Element die Stelle des andern eingenommen

Nach dieser ganz mechanischen Ansicht, welch Regnault verfolgt, gehören alle die durch Substitution deten Körper zu derselben Gruppirung und reihen sich ben Molecülar-Typus an. In meinen Augen bilden sie e *türliche Familie.*

3) Unter den durch Substitution gebildeten Körper wir eine grosse Anzahl, welche ganz evident dieselbe mischen Charaktere beibehalten, indem sie die Rolle ein oder einer Basis auf dieselbe Weise fortspielen und in ben Maasse als vor der Modification, welche sie erlitten

Diess sind die Körper, welche ich betrachte als

en chemischen Typus gehörend, oder welche, um in der
ache der Naturgeschichte zu reden, eine und dieselbe Gat-
g ausmachen. Auf diese Art erklärt sich das Substitutions-
etz und auf diese Art giebt man sich Rechenschaft von den
ständen, unter welchen man es nicht wahrnimmt.

Jedesmal, wenn sich ein Körper verändert, ohne aus seinem
lecular-Typus herauszutreten, so verändert er sich nach den
geln des Substitutionsgesetzes. Jedesmal, wenn ein Körper
seiner Veränderung in einen andern Molecular-Typus über-
t, so wird das Substitutionsgesetz bei dieser Reaction nicht
r beobachtet. Das Indigblau ist ein Körper von anderem
us als das Indigweiss, das Kohlenstoffperchlorid ein anderer
das ölbildende Gas, das Aldehyd hat den Typus des Alko-
verlassen, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht zu
Typus des Aldehyds.

Die Academie wird bemerken, wie in dieser langen Reihe
Untersuchungen, welche eine Arbeit von 6 Jahren erfor-
haben, und die Mitwirkung der geschicktesten französischen
miker, man sich nur durch die Macht der Erfahrung von
dunklen Puncte der Wissenschaft zu den allgemeinsten
stellungen der Naturphilosophie erhoben hat.

Ich nehme daher an, dass bei allen Substitutionen, welche
ausammengesetztes Molecül erleiden kann, selbst wenn alle
Elemente nach und nach durch andere ersetzt worden
, so lange das Molecül unverändert bleibt, deren neue Kör-
immer zu derselben *natürlichen Familie* gehören. Wenn
Körper durch Substitution in einen andern umgewandelt
, welcher dasselbe chemische Verhalten zeigt, so gehören
e Körper zu derselben chemischen Gattung.

Der Alkohol, das Essigsäurehydrat, die Chloressigsäure ge-
n zu derselben natürlichen Familie, die Essigsäure und die
ressigsäure zu derselben chemischen Gattung.

Dieses sind die Grundlagen für die Classification der or-
schen Substanzen, welche ich bald Gelegenheit haben werde,
Academie vollständig zu entwickeln. Bevor ich weiter gehe,
de ich die Arbeiten der Chemiker bezeichnen, welche die
senschaft nach dem Puncte geleitet haben, der uns in diesem
enblick beschäftigt.

Nicht nur nach dem Zeitpunct seiner Beobachtungen ge-

hört Herr Regnault zu den ersten in dieser Beziehung, dern auch durch die Wichtigkeit seiner Untersuchung durch die seiner Vorstellungen, welche er daraus abgeleit muss dieser junge Chemiker angesehen werden als eine am meisten den Zustand der Wissenschaft in diesem Pun fördert hat.

Zu derselben Zeit haben sich noch 2 andere Ch gleichfalls der Academie bekannt, Herr Persoz und Herr rent, mit Untersuchungen beschäftigt, welche Bezug auf die Substitutionstheorie. In Wahrheit schien einer ben, Herr Persoz, sich nicht zu beschäftigen mit der A dung dieser Theorie, aber die Formeln, mit deren Hülfe Zusammensetzung mehrerer Mineralkörper darzustellen sind in vollkommener Uebereinstimmung geblieben mit de wickelungen, welche die Substitutionstheorie nach und durch die Erfahrung erlangt hat. Das von Herrn Perso gestellte System von Formeln und die Ansichten, welc in der Mineralchemie ausdrücken, haben eine sehr glü Anwendung bei vielen Thatsachen, welche durch die Su tionstheorie in der organischen Chemie entdeckt sind, ge

Seinerseits hat Herr Laurent sich einer grossen A von Untersuchungen gewidmet und eine Menge von Ab lungen bekannt gemacht, als eine Stütze von Gesetzen, welche er alle Substitutionserscheinungen voraussehen u klären wollte. Da wir oben gesehen haben, dass die sächlichste Schwierigkeit, welche man der Nebeneinand lung der Essigsäure und Chloressigsäure entgegenzusetze mag, in der ähnlichen Rolle liegt, welche man gezwung dem Chlor und dem Wasserstoff zuzuschreiben, so ist es tig hier zu bemerken, dass Herr Laurent auf die Id der Rolle des Chlors und des Wasserstoffs in den durch stitution gebildeten Körpern schon lange vorher bestanden ehe der Versuch diess einigermaassen positiv bewies.

In diesem Augenblick kann es nicht meine Absicht eine Entwickelungsgeschichte der Theorie aufzustellen, w uns beschäftigt; erst wenn die Erfahrung nach und nac ihre Theile untersucht haben wird, kann man sich mit N der Discussion über die Ideen *a priori* hingeben, welche Resultate derselben vorhersehen konnten.

Indem ich also jede historische Frage bei Seite setze und ch nur an Thatsachen und Erfahrungen halte, die meiner ei-en Ueberzeugung zur Grundlage dienten, mit einem Worte, em ich nur meine persönlichen Eindrücke zu Rathe ziehe, s ich erwähnen, dass die ersten Resultate, in welchen ich cheidend die Elemente einer bei diesem Gegenstand stehen iebenen Ansicht zu erkennen glaubte, diejenigen sind, welche organische Chemie Herrn Malaguti zu verdanken hat. Es bekannt, dass dieser geschickte Beobachter bemerkt hat, dass Aether, sei er frei oder gebunden, immer 2 At. Wasserstoff eren und 2 At. Chlor dafür aufnehmen kann, ohne dass seiner wesentlichen chemischen Eigenschaften dadurch ver-rt würde, denn sein Sättigungsvermögen bleibt genau das-e. Der gechlorte Aether ist also noch immer Aether.

Meine Ueberzeugung wurde vollständig, als ich die Natur Essigsäure erkennen konnte, als ich das Chlor allen Was-toff ersetzen sah, ohne dass ihre Sättigungscapacität, ohne ihre Eigenschaften, welche ich Fundamentaleigenschaften ne, veränderlich geworden wären; die Chloressigsäure ist noch immer Essigsäure. Von diesen beiden Thatsachen gehend, in Verbindung mit denen, welche Herr Regnault der Einwirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit bachtet hat, suchte ich zu zeigen, dass in der organischen mie Typen existirten, welche fähig wären, sich zu verändern, e zerstört zu werden, hinsichtlich der Natur ihrer Elemente sonderbarsten Umwandlungen zu erfahren.

Später hat Herr Regnault in seiner Abhandlung über Aetherarten, welche ich schon angeführt habe, diesen Ge-tspuncten eine noch grössere Ausdehnung gegeben und die ch Substitution gebildeten Körper betrachtet als zu einem chanischen System gehörend. Mit Vertrauen darf man die twickelungen erwarten, welche er diesen ersten Umrissen zu ben verspricht.

Organische Radicale.

Seit einigen Jahren hat die organische Chemie einen so äufigen Gebrauch von organischen Radicalen gemacht, dass es nderbar erscheinen würde, hier, wenn nicht ihre Existenz,

wenigstens die Realität der Rolle, welche man sie spielen lässt, in Zweifel zu setzen.

Bekanntlich versteht man unter organischen Radicalen gewisse zusammengesetzte Körper, welche sich wie einfache Körper halten können und welche, wie diese und nach denselben Gesetzen, mit den verschiedenen Naturkörpern in Verbindungen treten können.

Wenn man mit organischen Radicalen Körper bezeichnet will, welche dem Cyan, dem Amid, dem Kleesäure- oder Bernsteinsäure-Radical analog sind, so ist kein Zweifel darüber, es nicht in der That zusammengesetzte Körper giebt, die sich wie einfache Körper, wie ihre Analoga der Mineralreich, das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und die salpetrige Säure verhalten. Wenn man aber, wie dies Berzelius verlangt, unter organischen Radicalen eine unveränderliche Verbindungen verstehen soll, welche die von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, wenn sie gleichwohl ihre Mitwirkung zugiebt, ihre Bestätigung nicht annehmen.

Das Bittermandelöl ist, um unsere Vorstellungen zu setzen, nach der Theorie der Typen ein Type, in welchem ein Aeq. Wasserstoff oder Amid substituiren kann, ohne der Type verändert wird:

$$C_{14}\,H_{12}\,O_2 \qquad C_{14}\,H_{10}\left.\right\}O_2$$
$$C_{14}\,H_{10}\left.\right\}O_2 \qquad S\left.\right\}$$
$$Cl_2\left.\right\} \qquad C_{14}\,H_{10}\left.\right\}O_2$$
$$C_{14}\,H_{10}\left.\right\}O_2 \qquad N_2\,H_4\left.\right\}$$
$$O\left.\right\}$$

Wenn man auch annimmt, dass das System $C_{14}\,H_{10}$ durch ein Element ersetzt werden könne, so betrachtet die Theorie der Typen doch nicht als eine unveränderliche. Sie glaubt, dass man ihm Wasserstoff entziehen und Chlor ersetzen, oder dass man es jeder andern Modification unterwerfen könne, ohne dass seine hauptsächlichsten Eigenschaften dadurch verändert werden.

Man gelangt, mit einem Wort, durch eine leicht vorhersehende Reciprocität, und welche zu ihrer ganzen Entwicklung ein Detail von Formeln erfordern würde, das hier gegeben werden kann, zu dem Schluss, dass eben so, wie

einer organischen Verbindung dem Wasserstoff schweflige re, welche die nämliche Rolle spielt, substituiren kann, man h in gewissen organischen Verbindungen eine Gruppe von lecülen, die einen zusammengesetzten Körper repräsentiren, eh einen einfachen Körper ersetzen kann. Wenn man sagt, die salpetrige Säure in dem Nitrobenzin den Wasserstoff etzt, so ist diess dasselbe, als wenn man sagt, dass in dem ther das Aethyl durch Kalium ersetzt werden kann.

Man darf hieraus aber nicht schliessen, dass das Aethyl permanenter, unwandelbarer, unveränderlicher Körper ist, n die Erfahrung zeigt das Gegentheil. Nach Allem zu ver- hen behält es, nur indem es Wasserstoff verliert und Chlor nimmt, seinen Charakter, eben so wie der Aether, wovon einen Bestandtheil ausmacht, den seinigen bewahrt. Ich me aber an, dass es in einem gegebenen Typen gewisse ammengesetzte Gruppen giebt, die durch einfache Körper etzt werden können und welche in dieser Eigenschaft den nen von Radicalen verdienen. Sie spielen dieselbe Rolle das Ammonium, welches in dem Alaun z. B. das Kalium etzt.

Ich kann also diese Gruppen nicht als unveränderliche rper betrachten, denn die Erfahrung hat entschieden, und jede eorie, die absolut sich auf die Grundlage stützte, würde ge- nwärtig zu weit gehen. Unter den Untersuchungen, welche meisten dazu beigetragen haben, die Ansicht über die Rolle organischen Radicale zu modificiren, stehen die wichtigen bachtungen des Herrn Laurent über das Bittermandelöl die nicht weniger merkwürdigen des Herrn Piria über Salicylwasserstoff oben an. Nichts hindert uns übrigens, die zeichnung organische Radicale für gewisse molecülare Grup- beizubehalten, die fähig sind, elementare Körper zu er- sen und durch sie ersetzt zu werden; aber die Gruppen las- sich ihrerseits durch Substitution, wie die andern Körper, sich nicht so verhalten, modificiren.

Nomenclatur.

Unter den sich uns, als unmittelbare Folge der so eben wickelten Ansichten, darbietenden Fragen giebt es eine, che eine besondere Aufmerksamkeit verdient; sie hat das

Princip unserer chemischen Nomenclatur und die Modificatione die es durch das Vorschreiten der Wissenschaft erlitten hat zum Gegenstand.

Zu der denkwürdigen Zeit, wo die französischen Acade miker, unter dem Einflusse von Lavoisier's unsterblich Entdeckungen, das Project einer Reform der alten chemisch Nomenclatur auffassten und entwickelten, stützte man sich a den von Lavoisier selbst zur Gewissheit erhobenen Gesichts punct, d. h. auf die Existenz der unzerlegten Körper, welch man als die materiellen Elemente von allen Körpern erkannt Als man sah, dass mit diesen Elementen alle Naturkörper hes vorgebracht werden konnten, dass beim Zusammenbringen v je zweien derselben binären Körper und bei Verbindung v diesen letzteren unter sich Salze entstanden, und dass die Sal ihrerseits wieder zu Doppelsalzen sich verbanden, so woll man bei der Namenclatur in allen ihren Entwickelungen d philosophische Princip befolgen. Die Namen der Eleme sollten in denen der binären Verbindungen, in denen der Sal und in denen der Doppelsalze u. s. w. wieder vorkommen.

Was bei der Lavoisier'schen Chemie und bei der N menclatur, die davon die Folge und der Ausdruck war, in Augen fällt, diess ist der Antagonismus der zu binären Ve bindungen sich vereinigenden Elemente, es ist der Antagoni mus von Säuren und von Basen, die sich zu Salzen verbinde es ist der Antagonismus der Salze, welche die Doppelsal bilden u. s. w. Die Chemie von Lavoisier und ihre N menclatur scheinen also die elektro-chemische Theorie, die nich anders zu thun hatte, als den einen dieser antagonistische Körper das positive Element und den andern das negative El ment zu nennen, vorhergesehen und vorbereitet zu haben.

Verlieren wir indessen Lavoisier's grosse Entdeckun nicht aus dem Gesichte, nämlich die Entdeckung von Eleme ten. Sie ist das Fundamental-Princip, durch welches er d Chemie und die Naturphilosophie erneuert hat. Man entdec keine Wahrheit dieser Art, ohne dass sie nicht allen unse Gedanken ihr Siegel aufdrückt, und eben diess veranlasste La voisier festzustellen, dass alle Naturkörper aus einigen Eleme ten entstehen könnten; er musste dahin geführt werden, die z sammengesetzten Körper durch Elemente, welche ihre B

theile sind, auszudrücken, und diess ist in der That das Prin- welches unsere Nomenclatur geheiligt hat.

Im gegenwärtigen Augenblick reicht nun die Nomenclatur Lavoisier nicht nur nicht mehr hin, sondern sie drückt auch System von Vorstellungen aus, welches demjenigen gera- entgegen ist, welches wir geltend zu machen suchen.

Sie genügt uns nicht mehr, weil man in der organischen mie Tausende von Verbindungen aus 3 oder 4 Elementen tehen sieht, und folglich die Namen derselben sich nicht en können, um alle daraus hervorgehenden Verbindungen benennen.

Sie ist dem oben auseinandergesetzten Systeme von Vor- ungen geradezu entgegen, weil sie jede Kenntniss der Kör- von der Natur ihrer Elemente abhangig macht, während e nur noch einen secundär zu nennenden Classifications- th haben.

Jeder Type muss einen Namen haben, dieser Name muss den zahlreichen Modificationen, welche er erleiden kann, wiederfinden, und er darf so lange nicht verschwinden, der Type selbst nicht zerstört ist.

Nach diesem Princip habe ich schon die folgenden Namen ldet: Essigsäure und Chloressigsäure — Aether und Chloräther lbildendes Gas und chlorölbildendes Gas - Namen, welche, wie weiss, bezwecken, an die Permanenz der Typen zu erin- , obschon noch Chlor zu den Verbindungen hinzugekom- ist.

Die Theorie der Typen betrachtet diese Körper in gewis- Art als Producte aus derselben Form mit verschiedenen erien. Sie beabsichtigt, dass die Nomenclatur immer an fundamentale Molecülar-Anordnung erinnere und stellt die- e an die Spitze, während die Lavoisier'sche Nomencla- sich an die Materie hält, daraus die Natur wieder hervor- en macht und dieser Kenntniss den ersten Rang einräumt.

Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaun sieht die voisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxydkali, der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune rden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen hauptsächlich ihre Form in's Gedächtniss rufen; diess er- t im Wesentlichen jede von ihnen, in ihren Augen. Sie

handelt hierin wie ein Künstler, der uns, beim Anblick v derselben Form hervorgegangenen Statuen, sagen wird: ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gips, artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass Gusseisen, Gips oder Bronze in der Gestalt der Venus v zeigen will.

Eine völlige Reform der organischen und einiger der unorganischen Nomenclatur scheint mir hiernach dr und möglich.

Elektro-chemische Theorie.

Man hat so eben gesehen, wie sich das durch d voisier'sche Chemie in die Definition einer jeden chem Verbindung eingeführte Princip des Dualismus für den von dem, was man elektro-chemische Theorie nennt, zeigte. Man hat ebenfalls wahrgenommen, wie die von molecülaren Typen sich von dieser Vorstellungsart e denn sie setzt in den Körpern nicht zwei antagonistische mente voraus, welche sich verhalten wie zwei mit verse nen Elektricitäten begabte und durch die wechselseitige keit dieser beiden Elektricitäten in Verbindung gehaltene

Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches G oder ist ihre Construction doppelter Natur? diess ist die Nach der Theorie der Typen werden die Formeln v und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines Körpers in zwei andere. Nach der elektro-chemischen T schreibt man sie in der Art, dass dem Geiste fortwährend beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welches sie vor vorgeführt werden.

Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen geführt wurde, sich von der elektro-chemischen Theo trennen, oder, was vielmehr letztere veranlasste, die erste ihrem Auftreten zu bekämpfen. Die Frage ist übrige klarsten in dem folgenden Briefe des Herrn de la Riv gesprochen. Der geschickte Genfer Physiker, dessen an die Geschichte der Elektro-Chemie geknüpft bleiben schrieb mir am letzten 25. October:

„Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitution

sem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interes-, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich gros- Arbeit über die elektro-chemischen Theorien beschäftigt bin. gestehe, ich wage es nicht so weit zu gehen, wie Sie, ohne an die Theorie von Berzelius zu glauben, so wie sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten zu glau-, dass etwas Gegründetes in der sich auf die chemi- en Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann m annehmen, dass der Wasserstoff genau die Rolle des lors spielen kann."

„Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht et- s leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder t gruppiren. Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Ver- derungen etwas, was uns andern Naturforschern nicht voll- mmen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach al- Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas biträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vorneh- n? Sie gruppiren, um die elektro-chemische Theorie anzu- eifen, Ihre Formeln auf eine gewisse Weise; sogleich grup- t sie Herr Berzelius, um diese Theorie zu vertheidigen, f eine andere Art: wo ist das Naturgesetz?"

Man wird mir die Citation dieses Briefes verzeihen; er lt uns recht gut die Ansichten der Gelehrten über Fragen, für viele Gemüther noch zu neu und in jedem Fall für jenigen noch zu dunkel sind, welche nicht Schritt für Schritt er Entwickelung gefolgt sind.

Diejenigen, welche an den Experimentaluntersuchungen, die es sich handelt, Antheil genommen haben, wissen recht t, dass die elektro-chemische Theorie meine ersten Studien leitet hat, dass ich sie lange Zeit lehrte und mich dazu auf n Glauben ihrer Urheber hin, bekannte. Sie wissen auch, ss es die Macht der Dinge, dass es ein klarer und schlagen- r Versuch, die Bildung der Chloressigsäure ist, welche mich der Annahme geführt hat, dass der Wasserstoff und das lor in gewissen Verbindungen dieselbe Rolle spielen. Ich be meine Formel nach der rein chemischen Erfahrung und t von jeder allgemeinen Theorie freiem Geiste construirt.

Wenn man aber annimmt, dass das Chlor den Wasserstoff nter Beibehaltung der Rolle des letzteren, ersetzen kann, so

biesse diess sich von den Chemikern trennen, welche al
scheinungen der Verbindung durch das, was man die el
chemische Theorie nennt, erklären wollen. Ich habe es so ve
den und musste mich ohne Rücksicht darüber erklären. Wi
man überdiess glauben, dass diese Folgerung dem durc
genden Blick des Herrn Berzelius entgangen sei, wen
den ganzen Werth beobachtet, den er darauf legt, vo
Thatsache, womit sich die Substitutionstheorie mit jeden
bereichert, unmittelbar eine Erklarung nach der elektro-
schen Theorie zu geben, und wenn man das hohe Tal
schätzen weiss, welches er in der Aufstellung von F
entfaltet, welche seine Theorie erheischt.

Es ist nicht nöthig Herrn Berzelius zu sagen,
nach den Ansichten der Elektro-Chemie die Natur der el
taren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der
ren bedingen muss, während es nach der Substitutions
vorzugsweise die Lagerung dieser Theilchen ist, woraus
Eigenschaften hervorgehen.

Wir haben hierfür in dem Gebiete der Mineralchemie
scheidende Thatsachen. So bilden der Sauerstoff, der Sc
fel, das Selen, das Tellur, das Chrom, das Eisen, das M
das Magnesium und der Wasserstoff eine Reihe von K
welche fähig sind, sich einander zu ersetzen, ohne da
Form oder die wesentlichen Eigenschaften der Verbin
dadurch verändert werden.

Herr Berzelius schreibt also der Natur der Ele
die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zutheile: di
der Hauptpunct unserer respectiven Ansichten. Gehen wi
zu dem Puncte über, wo sie sich in der Praxis von ei
entfernen.

Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektro-
schen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen
bindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muss
in jeder von ihnen den positiven und den negativen Be
theil oder die Gesammtheit der Theilchen wiederfinden, w
man diese beiden Rollen zuschreibt. Keine Ansicht w
mals geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie
halten. Alle Schwierigkeiten, welchen wir seit einigen
bei der Aufsuchung der Grundformeln der Körper be

, die Streitigkeiten, die Missverständnisse, die Irrthümer ren von den Praeoccupationen her, welche diese Ansicht in erem Geiste hervorgerufen hat.

Einige Beispiele werden diese beiden Gesichtspuncte leicht ständlich machen.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Kohlen- d und zu Kohlensäure. Das Kohlenoxyd verbindet sich sei- seits mit Chlor zu dem von J. Davy entdeckten sauren se. Die elektro-chemische Theorie muss in letzterem ein res Chlorür des Kohlenoxyds sehen. Die Theorie der Ty- betrachtet es dagegen als Kohlensäure, in welcher die lfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Die Körper CO_2, OCl_2, CS_2 sind also Modificationen desselben Typen*).

Das Wasserstoffsuperoxyd ist einer der am deutlichsten gesprochenen Typen, welchen die Chemie besitzt. Ersetzen den Wasserstoff durch ein Metall, so haben wir die Hyper- yde von Baryum, Calcium und Strontium und im Allgemeinen diese merkwürdigen Oxyde. Ersetzen wir ferner in diesen Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor, wie diess in der Chlor- lensäure der Fall ist, so haben wir die bleichenden Chlorüre. gehören also das Wasserstoffsuperoxyd, die Superoxyde und Bleichsalze demselben Typus an, in welchen man auch ch die Verbindungen einreihen kann, welche das Stickoxyd den alkalischen Oxyden bildet, so dass man z. B. die fol- de Reihe hat:

$$\left.\begin{matrix} H_2\ O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ba\ O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\ O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\ O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\ O \\ N_2\ O_2 \end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren haben in elektro-chemischen Systeme alle Arten von Auslegungen alten. Man hat daraus Chlorverbindungen des Oxyds, chlo- saure Salze und unterchlorigsaure Salze gemacht, geleitet, man war, durch die vorgebliche Nothwendigkeit, in der For-

---

*) Im Jahre 1828 sagte ich von dem Phosgengas folgendes: „Man erkt leicht, dass die Chlorkohlensäure der Kohlensäure selbst respondirt. 1 Vol. Chlor ersetzt in der That in allen seinen Ver- ungen ½ Vol. Sauerstoff; es ist also gerade, als wenn man das lenoxyd in Säure umgewandelt hätte, indem man das ihm dazu ende halbe Volum Sauerstoff durch ein Volum Chlor ersetzte.“ he mein *Traité de Chimie Vol. I. p. 513.*)

artige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente h andere ersetzt sein können, ohne dass das Gebäude da- in seiner Form oder in seinem äussern Verhalten modi- ist, spaltet die elektro-chemische Theorie diese nämlichen cüle, einzig nur allein, darf man sagen, um darin zwei gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie dann, ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit, mit einander nden sich denkt. Meiner Ansicht nach hat also die elek- chemische Theorie den Kreis, welchen die Erfahrung uns chreibt, überschritten, wenn sie die nähern Thatsachen der nischen Chemie erklären wollte. Ist aber damit gesagt, die elektrischen Eigenschaften der Körper ohne Einfluss die chemischen Erscheinungen seien? Nein, ohne Zweifel. ist nur genöthigt darin übereinzukommen, dass die Elektricität Wirkung erst äussert in dem Moment, wo die Verbindun- vor sich gehen und wo sie sich zersetzen. Wenn aber elementaren Molecüle wieder in's Gleichgewicht getreten , so können wir keine Rechenschaft mehr geben von dem uss, welchen ihre elektrischen Eigenschaften ausüben kön- und Niemand hat darüber Ansichten aufgestellt, welche mit Erfahrung in Einklang ständen.

Ich erkläre demnach, dass die von mir entdeckten That- en unvereinbar sind mit der elektro-chemischen Theorie Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer iv und nur das Chlor immer negativ sein soll, während sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen.

Ich bin aber weit entfernt zu läugnen, dass nicht die che- hen und elektrischen Kräfte die nämlichen sein könnten, es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümliche elek- chemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung allgemeinen Rolle der Elektricität bei den chemischen Er- nungen zu übernehmen.

Was ich sagen wollte und was ich gesagt habe, ist das, , wo man versucht hat, den elektrischen Zustand der ver- enen Molecüle darzustellen, man zu reinen Hypothesen ohne itat für die Wissenschaft gelangt ist. Suchte man dage- wie diess Herr Berzelius mit so viel Glück gethan hat, Elektricität, die in dem Moment chemischer Verbindungen

oder Zersetzungen auftritt, auszubeuten, so ist man zu de
ügsten und fruchtbarsten Resultaten gelangt.

Zu dieser Classe von Thatsachen gehören die
Entdeckungen von Davy, diejenigen, welche Herr Becq
mit einer so sehr durch Erfolg gekrönten Beharrlichke
folgt, und endlich das Erfahrungsgesetz, womit Herr Fa
selbst ganz kürzlich die chemische Philosophie bereicher

Alle Entdeckungen dieser grossen Naturforscher b
sich auf die Erscheinungen der chemischen Thätigkeit;
vollkommen unabhängig von Ansichten, die sie über di
der Elektricität in den zusammengesetzten Körpern aus
konnten.

Ich habe mich im Verfolg dieser Abhandlung zu w
holten Malen des Verhaltens der Körper als des allein
neten Mittels bedient, um deren eigentliche Natur zu en
ern. Gleichwohl bietet sich in den Versuchen, auf welc
den Leser öfters verwiesen habe, ein Einwurf dar. Ei
miker nämlich, der den Körper $C_4 H_6 Cl_4 O$ untersucht
würde, ohne seine Entstehung zu kennen, würde ihn
seinem Verhalten gegen Kali nach, wodurch er in Chlor
und in essigsaures Kali zerfällt, entweder für ein Chlor
Essigsäureradicals, oder auch für Essigsäure gehalten
in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor sich
fände; dieser Körper ist indessen nichts anderes, als der
äther des Herrn Malaguti.

Eben so führte mich, als ich mich mit der Unters
des Chloroforms $C_2 H_2 Cl_6$ beschäftigte, sein Verhalten
Kali, die Bildung von Chlorkalium und Ameisensäure,
Betrachtung, dass es Ameisensäure sei, in welcher der
stoff durch äquivalente Quantitäten von Chlor ersetzt sei;
Regnault hat aber in der letzten Zeit gezeigt, dass das
roform nichts anderes ist, als Methylchlorür, in welchem
Portion des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist; der
$C_2 H_6 Cl_2$ ist durch Substitution in $C_2 H_2 Cl_6$ übergeg
Aus diesen Beispielen, die man noch vervielfaltigen könnte,
hervor, dass das Verhalten nicht immer ein treuer Führ
denn es führt uns dahin, der Essigsäure einen aus dem
abgeleiteten Körper und der Ameisensäure einen Körper
reiben, welcher den Chlorwasserstoffäther des Methyls

Bei näherer Betrachtung sieht man aber, dass in der

der Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
der Chloräther	$C_4\ \left.\begin{matrix}H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\}\ O$
und die Essigsäure	$C_4\ \left.\begin{matrix}H_6\\O_2\end{matrix}\right\}\ O$

en molecülaren Gruppe angehören und dass man ich nichts Widersprechendes gesagt hat, wenn man dass der Chloräther aus dem Aether entspringt und dass Essigsäure erzeugt.

Andrerseits sind

der Methylenäther	$C_2\ H_6\ O$
die Ameisensäure	$C_2\ \left.\begin{matrix}H_2\\O_2\end{matrix}\right\}\ O$
der Chlormethylenäther	$C_2\ H_6\ Cl_2$
und das Chloroform	$C_2\ Cl_6\ H_2$

der nämlichen molecülaren Gruppe, in der Art, dass as Chloroform als wasserfreie Ameisensäure oder als *chlorométhylique bichloruré* betrachten kann, ohne dass beiden Betrachtungsweisen sich widersprechen. Es geht hervor, dass das chemische Verhalten, ohne den ihm gegebenen absoluten Charakter zu haben, ein Vertrauen nt, welches momentan erschüttert sein konnte, welchem ine genauere Untersuchung seine wahre Stärke in unse- Geiste wieder ertheilte.

Wir haben in der That angenommen, dass die Substitu- die molecülare Gruppirung der Körper entschleiern kön- indem sie eine Reihe von Bedingungsgleichungen liefern, en die allgemeine Formel genügen muss. Es ist nun dass die metamorphosirenden Reactionen sehr oft nur Mit- d, Substitutionen zu bewirken, indem man verwickeltere ndtschaften in Anwendung zieht, als die sind, welche ei den gewöhnlichen Substitutionen gebraucht.

Wir müssen also mehr als jemals uns an das Studium der onen der Körper halten und uns nicht über den Abstand higen, welcher oft das Glied, von welchem man aus- von demjenigen trennt, zu welchem man gelangt; denn nte sich sehr gut ereignen, dass diese beiden in ihren chaften so unähnlichen Glieder sich durch die Substitu-

tionstheorie wirklich einander anreihen und derselben mo-
laren Gruppirung angehören.

Das Substitutionsgesetz drückt also eine einfache ex
mentelle Reaction aus, es deutet auf eine Beziehung hin
schen dem, von einem der Einwirkung von Chlor unterw
nen wasserstoffhaltigen Körper weggenommenen Wasse
und dem aufgenommenen Chlor. Dieses Gesetz stellt nur
dass, wenn die Substanz 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff verliert
1, 2, 3 Aeq. Chlor aufnehmen wird; aber es erklärt
Thatsache nicht.

Die Theorie der Typen geht weiter; sie erklärt das,
das Substitutionsgesetz bestimmt anzugeben sich begnügt.
betrachtet die organischen Körper als aus Theilchen besteh
welche verdrängt und ersetzt werden können, ohne dass
Körper so zu sagen zerstört wird. In den oben erwähnten
len kann das Molecül der Essigsäure, das des Aethers, W
serstoff verlieren und Chlor aufnehmen, ohne dass es aufhört,
saures oder basisches, aus derselben Anzahl von Aequivale
bestehendes und mit denselben Haupteigenschaften begabtes
tel zu constituiren.

Diese Substitution, diese Ersetzung geht also deshalb
sich, weil das Molecül der Essigsäure, damit es nicht zer
werde, ein Aequivalent Chlor aufnehmen muss, um den W
serstoff, welchen es verliert, zu ersetzen. Die Theorie der
pen erklärt also das Gesetz der Substitutionen. Die Suba
tion eines Elements gegen ein anderes, Aequivalent für Ae
valent, ist die Wirkung, die Erhaltung des Typen ist die
sache. Das organische Molecül, der organische Type st
ein Gebäude vor, in welchem man gleichsam ein Gefach W
serstoff durch ein Gefach Chlor, Brom oder Sauerstoff ers
kann, ohne dass die äussern Verhältnisse des Gebäudes dad
gestört sind. Man muss aber, wenn man ein Gefach Was
stoff entzieht, etwas an dessen Stelle bringen, wenn das
bäude nicht zerfallen oder sich umwandeln soll.

Kaum war das Substitutionsgesetz ausgesprochen, als
Deutschland der Gegenstand strenger Beurtheilungen wurde
welche mir eine Antwort unnöthig schien. War dieses G
richtig, so musste diess die Erfahrung lehren; war es f

konnte ebenfalls nur die Erfahrung darüber absprechen. Jedenfalls musste man der Zeit die Sorge überlassen, ihm seine Stelle anzuweisen.

Kaum war die Theorie der Typen erschienen, als sich selben Kritiken reproducirten, wenigstens von Seiten des Hrn. Berzelius, und ungeachtet aller meiner Ergebenheit für das Interesse der Wissenschaft, wollte ich nochmals der Zeit und Erfahrung die Sorge überlassen, über diese Debatten zu entscheiden.

Bei näherer Ueberlegung erschien es mir aber völlig gewiss, dass die allgemeine Chemie, in Folge der Untersuchungen der organischen Chemie, zu einem der kritischen Zeitpunkte herangerückt sei, wo Jeder der Wissenschaft den Tribut seiner Ueberzeugungen darbringen muss.

Man kann sich nicht verhehlen, dass 2 Systeme von Vorstellungen vorliegen. Das eine hat die ganze Autorität der Vergangenheit, die durch einen nun fast hundertjährigen unangefochten Besitz erlangten Rechte, die stillschweigende Anerkennung einer grossen Zahl von Chemikern für sich, und unter den Vertheidigern steht ein unter den ausgezeichnetsten ausgezeichneter Gelehrter, Hr. Berzelius, an der Spitze.

Das andere, nach welchem die aus einer gleichen und auf gleiche Art vereinigten Anzahl chemischer Aequivalente bestehenden Körper demselben molecülaren und oft demselben chemischen Typen angehören, räumt der Zahl und der Anordnung der Theilchen einen Einfluss des ersten Ranges ein, welcher den Vorstellungen der Chemie, so wie sie uns gegeben sind, hauptsächlich ihrer Natur zukommt. Das Substitutionsgesetz wird die experimentelle Darlegung dieses neuen Systems und einige seiner Anhänger bewegt haben, es anzuerkennen. Ich reclamire nicht dessen Aufstellung, denn es reproducirt und versinnlicht nur unter einer allgemeineren Form Ansichten, welchen man in den Schriften vieler Chemiker und besonders in denen der Herren Robiquet, Mitscherlich, Liebig, Laurent, Persoz, Couërbe u. s. w. wieder begegnet. Gerade diese Uebereinstimmung der zahlreichen, in Folge des Substitutionsgesetzes entdeckten Thatsachen mit den schon bekannten, sich auf den Einfluss gewisser präexistirender molecülarer Anordnungen beziehenden Ansichten, hat mir das

zur Anerkennung derselben meinerseits nothwendige Vertrau gegeben, als ich organische Typen in Vorschlag brachte.

Wir haben also 2 Systeme vorliegen: das eine schre der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber d Anzahl und der Anordnung derselben.

Auf's Aeusserste getrieben, wird, meiner Ansicht nach, jedes derselben *ad absurdum* geführt sein. Durch die Erfa rung geleitet und in weisen Schranken gehalten, muss jedes nen bedeutenden Antheil bei der Erklärung von chemischen E scheinungen nehmen; ich will endlich, um den Sinn anzude ten, welchen ich ihren resp. Rollen unterlege, anführen, d in der Chemie die Natur der Molecüle, ihr Gewicht, ihre Fo und ihre Lagerung einen reellen Einfluss auf die Eigenschaft der Körper ausüben müssen.

Der Einfluss der Natur der Molecüle ist von Lavoisi gut definirt, der ihres Gewichts von Berzelius durch sei unsterblichen Arbeiten charakterisirt worden. Man kann sage dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Ei fluss ihrer Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob d gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestim sind, uns die Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geb welche ihrer Lagerung angehört.

XVIII. *Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung. Von Liebig.*

(Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIII. Heft 3. S. 301. 18

Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welc Hr. Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheo verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengeset Körper nach ihren Aequivalenten vertreten und dass in gewiss sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution d neuen Verbindungen sich nicht ändert. Diesen Fällen steht ei so grosse Anzahl anderer gegenüber, wo sich diess nicht zei dass man sie eher für Ausnahmen einer Regel, als für den Au druck der Regel gelten lassen darf. Was Hr. Dumas als ei unbedingte Annahme seiner Ansichten mittheilt, ist aus ei Anmerkung *(Ann. Bd. XXXI. S. 119)* entnommen, wo ic die Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor in der Chlore sigsäure mit der Vertretung des Mangans durch Chlor in d

übermangansäure und Ueberchlorsäure verglichen habe, sie bezieht sich also lediglich auf diesen speciellen Fall. Wer könnte in der That die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, KS_5, für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's vertreten ist durch Schwefel $S_3 + SK$. Die Ansichten des Hrn. Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüber stehen.

IX. *Bemerkungen über das Substitutionsgesetz des Herrn Dumas. Von Pelouze.*

(Compt. rend. T. X. pag. 255)

Das Substitutionsgesetz, welches Hr. Dumas später mit dem Namen der Metalepsie bezeichnet hat, wurde zum ersten Male im Mai 1834 mitgetheilt. Es hiess darin unter andern:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffes unterworfen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, welches er verliert, 1 Atom Chlor, Brom u. s. w. und ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltende Körper auch noch Sauerstoff, so erleidet das Gesetz keine Ausnahme.

3) Enthält der wasserstoffhaltende Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dafür etwas aufzunehmen, und wenn man, von diesem Punct jetzt ausgehend, eine neue Menge Wasserstoff ausscheidet, so geschieht diess unter denselben Umständen wie vorher.

Seitdem das Substitutionsgesetz auf diese Weise 1834 ausgesprochen ist, hat es einige Veränderungen erlitten. Damals wurde es als ein allgemeines Gesetz aufgestellt, jetzt wird es auf die einzelnen Fälle beschränkt, wo die sogenannte Beibehaltung des Typus herrscht. Damals konnte es dazu dienen, unter anderen die Verbindungen zu erkennen, welche fertig gebildetes Wasser enthalten, und die Quantität desselben genau zu bestimmen. Im Jahre 1838 gestand unser College, dass dieser wichtige Theil seines Gesetzes noch einige Unbestimmtheit darbiete; die Versuche, sagte er, fehlten noch, um ihn voll-

ständig festzustellen; jetzt wird seiner kaum noch Erwähn gethan.

Das Substitutionsgesetz wurde 1834 angewendet, um (d sind genau die Worte) die so bekannte Hypothese des Dumas zu beweisen, nämlich, dass der Alkohol als ein drat eines Doppeltkohlenwasserstoffes zu betrachten sei, ehe die Grundlage seiner Aethertheorie bildete. Ist das setz der Substitution angenommen, sagt Hr. Dumas, so auch die Aethertheorie bewiesen. Jetzt indessen, wo er als jemals das Substitutionsgesetz annimmt, verwirft er desto weniger die alte Aethertheorie und, man muss sa sucht sie sogar mit dem Substitutionsgesetz zu bekämpfen, ches früher dazu dienen sollte, sie zu beweisen. Nicht we ger hat sich die Meinung des Hrn. Dumas in Betreff Rollen geändert, welche das Jod, Chlor, Brom u. s. w den substituirten Verbindungen spielen.

Auf die Bemerkung des Hrn. von Berzelius, dass so elektro-negatives Element, wie das Chlor, niemals auf selbe Weise wie der Wasserstoff in ein organisches Ra eingehen könne, antwortete Hr. Dumas 1838, dass Hr. Berzelius ihm eine Meinung zuschriebe, welche durch der entgegen sei, die er ausgesprochen habe, nämlich, das diesen Fällen das Chlor die Stelle des Wasserstoffes einnäh ohne die Natur der Verbindung zu ändern. Ich habe, füg hinzu, niemals etwas dem Aehnliches gesagt, und man diess nicht aus meinen Ansichten, die ich über diese Erscheinung aufgestellt habe, ableiten können. Wenn man mich lässt, der Wasserstoff sei durch das Chlor vertreten, so beide ganz dieselbe Rolle spielten, so legt man mir eine nung bei, gegen welche ich laut protestire, da sie mit A im Widerspruche steht, was ich über diesen Gegenstand schrieben habe.

Ungeachtet dieser klaren und einfachen Protestation man, dass jetzt Hr. Dumas annimmt, das Chlor spiele wi lich ganz die Rolle des Wasserstoffes und erfülle durch dessen Functionen. Die verschiedenen Meinungen, welche so eben angeführt habe, können natürlich nicht zu glei Zeit richtig sein, da sie einander widersprechen. Aus dem ben Grunde aber wird es sehr schwer, sie mit Klarheit zu

pfen, da die Einwürfe gegen die eine nichts gegen die an- beweisen.

Was die ersten Regeln der Substitution betrifft, wie sie 4 gegeben wurden, so bemerken wir mit Hrn. Liebig, sie in gewissen Fällen zu dem sonderbaren Schlusse füh- der Sauerstoff zersetze das Wasser, welches in einer Ver- ung enthalten sei, entziehe ihm den Wasserstoff, und zwar, damit eine gleiche Quantität Wasser zu bilden, als die, che er zerstört habe. Aber setzen wir die Fälle bei Seite, man annahm, das Wasser sei in den Verbindungen fertig ldet, und betrachten wir das Gesetz, wie es 1834 ausge- chen wurde.

Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper, sagte es, der deby- genisirenden Einwirkung des Chlors unterworfen wird, so mt er für jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, 1 Atom r auf.

Ist es nicht evident, dass, wenn man dieses Gesetz wört- verstand, man viel zu weit ging? Weshalb sollte das Prin- der bestimmten Proportionen, welches auf eine so glückliche e das der Aequivalente ergänzt, von der organischen Che- ausgeschlossen sein? Konnte man annehmen, dass, wenn 1 Aeq. Wasserstoff austreibt, man niemals 2 oder 3 oder eq. Chlor hinzuführen würde? Weshalb sollte es nicht hfalls der Fall sein, dass sich Sauerstoff und Chlor mit ei- organischen Verbindung vereinigen könnten, ohne Elemente treiben?

Das Gesetz von 1834 war also, im wörtlichen Sinne ge- nen, falsch. Um es genau und mit der Erfahrung über- immend zu machen, musste man hinzufügen, dass es nicht r Anwendung finde. Dieses selbst würde noch nicht ge- haben; es würde nothwendig gewesen sein, die Fälle zu ichnen, wo es stattfindet und wo nicht, oder wenigstens Verbindungen durch eine specielle Eigenschaft anzugeben, he sich zur Anwendung des Gesetzes eignen. Das Sub- tionsgesetz hatte also, ohne diess zu erfüllen, keinen eigen- lichen Charakter und war und konnte nur sein ein einzel- Fall der chemischen Aequivalente. Indem man auf diese se ein bekanntes Gesetz verstümmelte, wurde gewiss kein e Gesetz aufgefunden.

Unser College ist in diesem Augenblicke weit e dem Gesetze eine so grosse Ausdehnung zu geben, wie er gesteht ein, dass bei einer grossen Anzahl von Fäll Gesetz nicht stattfinde. Das Substitutionsphänomen, sagt nicht allgemein, vielmehr ist diess einer seiner wesen Charaktere. Damit das Gesetz beobachtet werden könn es nothwendig, dass der ursprüngliche Typus der Körpe behalten werde. In dem entgegengesetzten Falle fin keine Anwendung, so dass man dadurch die Körper unter den kann, welche ihren Molecülartypus beibehalten habe denen, welche ihn verloren haben. Er fügt hinzu, das Körper zu demselben Molecülartypus gehören, *wenn si derselben Aequivalentenzahl gebildet sind, welche sic dieselbe Weise vereinigt haben.*

Gegen dieses neue Gesetz wenden wir Folgende Durch das Wort *Substitution* sieht man nur das Resultat Reaction ausgedrückt, in Folge deren eine Substanz, die Wasserstoff verloren und Aequivalent für Aequivalent Chlor aufgenommen, sich in eine andere, wohlbe Substanz umgewandelt hat. Demnach wird nothwe Weise das Gesetz aus folgenden beiden Regeln bestehen:

1) Wenn ein Körper sich in einen andern desselbe pus umwandelt, so geschieht diese Umwandlung immer in der Substitution.

2) Wenn sich ein Körper in einen andern von ve denem Typus umwandelt, so ist diess niemals Folge de stitution.

Die erste dieser beiden Regeln ist offenbar genau, die Zahl der Aequivalente, welche in beiden Substanze selben Typus enthalten sind, ist gleich, und so muss den die Zahl der aufgenommenen Aequivalente genau gleich d verlornen sein. Wenn z. B. in jeder der beiden Substan Aequivalente vorhanden sind, so muss die Zahl 10 beib werden, und es können keine Einheiten verloren werden, ohne dass dafür eine gleiche Zahl aufgenommen werde.

Die zweite Regel hat also allein einen eigenthü Charakter, jedoch ist dieser unglücklicher Weise mit de fahrung im Widerspruche. Die schönen Untersuchunge Regnault, welche Hr. Dumas so oft anführt und m

Rechte so sehr lobt, bieten uns mehrere Beispiele dar (und könnte noch viele andere hinzufügen), wo die Substitution Wasserstoffes durch Chlor stattgefunden hat, ohne dass der ürsprüngliche Typus beibehalten wäre.

Ein einziges Mittel bleibt uns, die Erfahrung mit dem Substitutionsgesetz in Uebereinstimmung zu bringen, nämlich, das Wort Substitution anders zu erklären, als man in diesem Augenblicke gethan hat; es muss eine neue, nothwendige Idee hinzugefügt werden, die Beibehaltung des Typus; man muss dann das Wort das Resultat einer Reaction verstehen, durch welche ein Körper sich in einen andern verwandelt hat, ohne den Typus zu ändern. Es würde wahr sein, wenn man sagte, dass die Substitution niemals stattfindet, wenn ein Körper aus einem Typus in den andern übergeht; es wäre aber diess nur eine Sache einer Worterklärung. Eben so wahr würde es sein, wenn man sagte, bei jeder Substitution seien die ausgeschiedenen Aequivalente der Zahl nach genau dieselben, wie die aufgenommenen; indess würde diess nur die Sache einer einfachen Bemerkung sein. In der That, wenn der Typus des ursprünglichen Körpers mit dem des abgeleiteten genau übereinstimmt, werden nach der Erklärung des Wortes Typus auch beide gleiche Zahl der Aequivalente enthalten; es müssen also die aufgenommenen genau so viele sein, wie die ausgeschiedenen.

Es bleibt nur noch übrig zu untersuchen, welchen Nutzen man aus einem Gesetz ziehen kann, welches nur auf ein einziges Wort gegründet ist.

Wenn das Substitutionsgesetz sich von der Theorie der Aequivalente zu unterscheiden sucht, so muss es nothwendig entweder der Erfahrung widersprechen, im Fall es einen eigenthümlichen chemischen Charakter beibehalten will, oder auf einen chemischen Charaktere Verzicht leisten, indem es ganz und gar von der Theorie der Typen, so zu sagen, absorbirt wird, welche anfangs durchaus in keiner Beziehung mit ihm gestanden hat.

Ich will nur noch ein Wort über die Theorie der Typen hinzufügen. Es scheint mir unmöglich, nach dem, was wir gesehen haben, diese Theorie auf das Substitutionsgesetz zu stützen, und in der That, ich wiederhole es noch einmal, wenn man durch das Wort *Substitution* nur von einer Erscheinung

reden hört, wo ein Körper einen andern, Aequivalent für quivalent, ersetzt, so findet nicht immer die Beibehaltung Typen statt, sei es mechanisch oder chemisch, wenn die S stitution zu Stande kommt. Wenn aber im Gegentheile vorn herein das Wort Substitution unzertrennlich ist von Idee der Conservation der Typen, so ist es klar, dass die S stitutionserscheinungen nicht dazu dienen können, die T zu erklären, da sie einzig und allein selbst durch die T ihre Erklärung erlangen. Was die Idee betrifft, die ch schen Substanzen in natürliche Familien einzutheilen, so is unbezweifelt eine höchst ausgezeichnete, aber es ist nicht erste Mal, dass sie von den Chemikern versucht wird. W ches neue Mittel haben wir jetzt, um sie auszuführen? sehen bis jetzt noch keins, indessen müssen wir die Cla cation abwarten, welche Hr. Dumas angekündigt hat.

XX. *Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien. Von D mas und Stass.*

(Daselbst pag. 260.)

Wir haben vor Kurzem durch genaue Untersuchungen gende Resultate erhalten, welche einige Wichtigkeit für Fragen haben, um die es sich in diesem Augenblicke han

1) Der reine Alkohol $C_4H_{12}O_2$ wandelt sich unter Einwirkung von Kalihydrat und Wärme in reinen Wasser und in reine Essigsäure um, $C_4H_8O_4$.

2) Der Holzgeist $C_2H_8O_2$ liefert unter denselben Umst den Ameisensäure $C_2H_4O_4$ und reinen Wasserstoff.

3) Aethal $C_{32}H_{68}O_2$ verwandelt sich durch dieselbe action in eine neue Saure, Aethalsäure, und, wie die vorig in reinen Wasserstoff.

4) Das Kartoffelfuselöl $C_{10}H_{24}O_2$, auf dieselbe Weise handelt, giebt gleichfalls Wasserstoff und eine flüchtige, f sige und ölige Säure $C_{10}H_{20}O_4$.

Nach der Theorie würde diese Säure dieselbe Zusamm setzung haben wie die Valeriansäure. Die Erfahrung hat gelehrt, dass sie in der That dieselbe Zusammensetzung alle ihre Eigenschaften theilt, denselben Geruch besitzt eben so feste Salze wie diese liefert.

Es scheint uns fast sicher, dass wir mittelst des Kalihy-
s aus dem Kartoffelfuselöl eine Säure erhalten haben, wel-
ungemein verschieden und gar nicht verwandt mit jener
anz zu sein schien, nämlich die Valeriansäure.

Aus diesen 4 Versuchen ergiebt sich ganz deutlich, *dass*
wirkliche Alkohol sich unter Einfluss der alkalischen
ate in eine ihm entsprechende Säure verwandelt und dass
bei 4 Vol. Wasserstoffgas verliert und dagegen 2 Vol.
rstoffgas aufnimmt, ganz wie es die Theorie der Typen
das Gesetz der Substitutionen verlangt.

Das Glycerin hat uns gleichfalls bei der Einwirkung des
s reines Wasserstoffgas geliefert; wir waren jedoch noch
im Stande, die Säure, welche bei dieser Reaction ent-
, zu isoliren, da diese mit grosser Leichtigkeit secundäre
ucte zu liefern scheint.

Wir haben in diesen Resultaten ein Mittel gefunden, die
irkung des Alkohols auf den wasserfreien Baryt zu er-
n, eine Einwirkung, deren Resultate wir durch genaue
uche erkannt haben, welche gewissermaassen eine Methode
die qualitative Analyse von Gemengen von Kohlenwasser-
asen abgeben.

Wenn man einen Strom von Alkohol über wasserfreien
en Baryt leitet, so entwickeln sich nach unsern Versuchen
d vielleicht 4 verschiedene Gasarten. Die erste derselben
ht aus ölbildendem Gase, sie wird von Nordhäuser Schwe-
ure absorbirt und von Chlor in die holländische Flüssig-
umgewandelt. Diese letztere haben wir analysirt.

Die zweite besteht in Sumpfgas, welches zurückbleibt,
n das ölbildende Gas verschwunden ist, und welches man
h Chlor in den ihm entsprechenden Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$
wandeln kann. Wir haben die Analyse des Chlorkohlen-
es ausgeführt.

Die dritte Gasart ist Wasserstoffgas, wie die eudiometrische
lyse nachweist.

Die vierte Gasart würde Kohlenoxydgas sein. Die 3 er-
Gasarten, deren Existenz unzweifelhaft ist, können auf
ende Weise abgeleitet werden:

1) Der wasserfreie Baryt würde bei seiner Einwirkung
den Alkohol Barythydrat und ölbildendes Gas liefern.

2) Das Barythydrat, welches auf diese Weise gebilde würde mit einer neuen Quantität Alkohol Wasserstoff und sigsauren Baryt bilden.

3) Der essigsaure Baryt, mit einem Ueberschusse von sis behandelt, würde Sumpfgas und kohlensauren Baryt erzeu

So liefert uns die Einwirkung des wasserfreien Baryts den Alkohol wenigstens 3 verschiedene Gasarten, welche ebenfalls 3 verschiedenen Reactionen hervorgehen. Wir ha in keiner Weise die Umstände, in denen sich die Herren P louze und Millon befanden, wiederholen können, als sie kündigten, der wasserfreie Baryt und der Alkohol liefer

1) kohlensauren Baryt,

2) eine Gasart, welche mit dem doppelten Volumen Sau stoff ihr eignes Volumen Kohlensäure erzeugte und, mit ei Worte, die Zusammensetzung des Sumpfgases besitze, jed mit demselben nur isomerisch sei; denn es verwandle sich du Brom in einen Bromkohlenwasserstoff, was mit der Theorie Typen ganz unvereinbar sei.

Ohne die Versuche der Herren Pelouze und Millon Geringsten verdächtigen zu wollen, da wir noch die De abwarten, die uns gestatten werden, sie mit Erfolg zu w derholen, so können wir doch erklären, und zwar nach un eignen Versuchen,

1) dass die Einwirkung der Alkohole auf die alkalie Hydrate sehr einfach erscheint und vollkommen übereinstimm mit unserer Theorie; denn jeder Alkohol verliert durch die S stitution 4 Vol. Wasserstoff und nimmt dafür 2 Vol. Sauer auf, indem eine ihm entsprechende Säure gebildet wird, seinem Typus angehört;

2) dass die Einwirkung der Alkohole auf den wasserfr Baryt äusserst verwickelt ist, dass Mischungen von Kohlenw serstoffen, nämlich dem ölbildenden Gase, dem Sumpfgase dem Wasserstoffe, und wahrscheinlich Kohlenoxydgas sich wickeln, während kohlensaurer und wasserhaltiger Baryt rückbleiben.

Nach Pelouze und Millon würde im letztern Falle kohlensaurer Baryt und ein homogenes Gas sich erzeugen, ches besondere Eigenschaften besitzt. Wir haben noch

in gelangen können, dieses neue von ihnen angekündigte s zu erhalten.

XI. *Bemerkung des Herrn Pelouze zu vorstehender Note.*

Ich bitte die Academie, sich zu erinnern, dass unmittelbar nach r Mittheilung unserer Note *(Bd. XIX. S. 305)*, in welcher r die Umwandlung des Alkohols in Kohlensäure und Sumpf- s ankündigten, Hr. Dumas das Wort nahm und bemerkte, ss er seinerseits zu demselben Resultate gelangt sei, dass die zeugung des Sumpfgases aus dem Alkohol vollständig mit m Substitutionsgesetz übereinstimme, ja sogar, dass sie daraus gen müsse. Ich glaube noch heute, dass man mit absolutem kohol und wasserfreiem Baryt kein anderes als das erwähnte s erhält, welches zu seiner Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff ordert und sein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt; vielcht jedoch muss man dazu die Temperatur mässigen und nicht Grenze überschreiten, welche die erste Einwirkung hervorruft.

XXII. *Antwort des Herrn Dumas.*

Ich habe gefunden, dass die Chloressigsäure, mit alkalihen Hydraten behandelt, Kohlensäure und Chloroform liefert, ch der Gleichung

$$C_4 H_2 Cl_6 O_4 = C_2 C_4 + C_4 H_2 Cl_6.$$

Ich habe daraus geschlossen, dass die Essigsäure durch selben Agentien Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff fern könne, ebenfalls nach der Gleichung

$$C_4 H_8 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

Es war ganz natürlich, dass der Alkohol, auf dieselbe eise behandelt, sich gleichfalls in denselben Kohlenwasserff und in einen Körper $C_2 H_4 O_2$, der Kohlensäure äquivalent, rwandeln würde, denn man hat

$$C_4 H_{12} O_2 = C_2 H_4 O_2 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

So würde der Alkohol mit den Alkalien Sumpfgas bilden nnen und eine Verbindung, welche enthalten würde $C_2 H_4 O_2$, d da dieser Körper mit der Essigsäure isomerisch ist, so ürde er sich seinerseits in $C_1 H_4$ oder Sumpfgas und $C_1 O_2$ er Kohlensäure verwandeln. Nachdem ich in einem früheren rsuche gefunden hatte, dass Alkohol und Baryterde mir ein s lieferten, welches die Zusammensetzung des Sumpfgases sass, so konnte ich dem Herrn Pelouze erwiedern, dass ich

[illegible] wie er erhalten hätte, wie es die Th[illegible]

[illegible] Hrn. Stass und meinem Namen, m[illegible] diesen Ansichten nicht entgegen, [illegible] $C_2H_4O_2$ erzeugt sich wirklich bei der Einwir[illegible] sich, der Substitution gemäss [illegible]

[illegible] zu läugnen, dass der Alkohol Su[illegible] und zwar, indem er die Gruppe C_2H[illegible] nur, dass diese Art der Zersetzung [illegible] gezeigt habe, da sich C_2H_4O[illegible] in Essigsäure verwandelt habe. [illegible] Schwierigkeit, sondern nur in den [illegible] Wenn uns der Alkohol Sumpfgas [illegible] mit andern Gasarten, so mussten diese [illegible] welche das Gas aus den essigs[illegible] Pelouze und Millon haben jedoch ang[illegible] aus dem Alkohol genau die Zusammen[illegible] aber Eigenschaften, die mit [illegible] sehen. Dieser Gegenstand [illegible] weiter untersucht werden.

XLII.

Ueber einen neuen Citronenäther.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

[illegible] bekanntes, mehrfach schon angewend[illegible] man im allgemeinen annimmt, ein vollkommen [illegible] Mittel, sich über die wahre Constitution einer [illegible] zu verschaffen, dass man ihre V[illegible] mit dem Aethylexyde untersucht. Die Fälle sind [illegible] durch die Untersuchung dieser Verbindung[illegible] seinen Zweck erreichte; es schien daher nicht [illegible] Hr. Dumas, um zu entscheiden, welc[illegible] der wasserfreien Citronensäure [illegible] $C_{12}H_{10}O_{11}$, das citronensaure Aethylo[illegible] anregte. Hr. Dumas fand in der That in

ysen, deren Details nicht bekannt geworden sind, 52,3% enstoff und 7,2% Wasserstoff, Zahlen, welche allein mit der el $C_{12}H_{10}O_{11} + 3C_4H_{10}O$ in Uebereinstimmung zu brin- sind.

Diese Formel giebt nämlich folgende procentischen Werthe:

24C	1834,440	52,65
40H	249,590	7,16
14O	1400,000	40,19
	3484,030	100,00.

Früher schon hat Hr. Malaguti eine Analyse des Ci- enäthers angestellt *(Journ. Bd. XI. S. 286)*, welche haus nicht mit dieser Angabe übereinstimmt; er fand näm- im Mittel von 2 Versuchen:

Kohle	51,05
Wasserstoff	7,29
Sauerstoff	41,66
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel $H_4O_4 + C_4H_{10}O$, denn diese giebt:

8C	611,480	51,00
14H	87,356	7,29
5O	500,000	41,71
	1198,836	100,00.

Hr. Malaguti ist als ein so aufmerksamer Beobachter chätzt, dass man in seine Untersuchungen das grösste Ver- en zu setzen pflegt, und eben so wenig darf man annch- , dass Hr. Dumas ein nicht ganz reines Product unter- ht habe. 1½% Kohlenstoff ist gleichfalls eine zu grosse ntität, als dass sie der Beobachtung entgehen könnte.

Es war aus diesem Grunde sehr wahrscheinlich, dass nicht *eine*, sondern dass *mehrere* Aetherarten durch die Einwir- g der Citronensäure und Schwefelsäure auf den Alkohol stehen könnten. Diess war um so wahrscheinlicher, da die onensäure schon allein die bekannten Veränderungen erlei- , und da aus ganz ähnlichen Gründen vermuthlich die ung des Weinsteinäthers so schwer oder gar nicht gelingt.

Ich suchte, wenn eine solche Zersetzung zu Stande käme das neue Product aus der Säure im Stande wäre, sich mit Aether zu vereinigen, diese Zersetzung noch weiter zu

[illegible] und destillirte im Sonnabende ein Gemenge von [illegible] Pfund Alkohol und ½ Pfd. concentrirter [illegible]. Das Gemenge wurde ungefähr 4 Stunden [illegible] die übergegangene Flüssigkeit immer [illegible] wurde. Zuletzt ging fast nur noch [illegible] über, mit wenig Alkohol vermischt, über, und die Masse war [illegible] gefärbt. Durch Vermischen mit [illegible] von großer Menge ziemlich stark [illegible] besser als wenn mit Wasser gewaschen wurde, [illegible] In Alkohol gelöst, mit [illegible] über Schwefelsäure unter der Luftpumpe [illegible] setzte er eine gelbliche Flüssigkeit [illegible] dem gewöhnlichen Citronenäther sehr ähnlich [illegible] siedete bei über 230°, und sie konnte ohne Zersetzung [illegible] werden; aber war es auch unmöglich, das [illegible] des Dampfes zu bestimmen. In dem Hofmann'schen Apparate verbrannt, welcher sich namentlich zur Analyse von ganz flüchtigen Flüssigkeiten eignet, gab sie [illegible] Resultate:

1. 0,370 Gr. gaben 0,730 Gr. Kohlensäure, 0,[illegible] Wasser

36,03½ C 7,02½ H.

2. 0,[illegible] Gr. gaben 0,608 Gr. Kohlensäure, 0,[illegible] Wasser

36,23½ C 6,90½ H.

Berechnet man aus diesen Zahlen eine Formel, so [illegible] $C_8H_{12}O_4$, denn diese giebt:

8C	611,48	=	56,28
12H	74,87	=	6,89
4O	400,00	=	36,83
	1086,35.		

Es ist dess also eine Verbindung von Aethyloxyd [illegible] der Säure, welche die Zusammensetzung der Aconitsäure [illegible] $C_4H_3O_3$.

Es war zu erwarten, dass die Citronensäure, welche allein durch die Einwirkung einer höheren Temperatur [illegible] Säure von dieser Zusammensetzung zu erzeugen im Stande [illegible] dieser Säure auch bilden kann bei der Aetherification [illegible] Alkohol unter Beihülfe von Schwefelsäure.

Wir sehen also, dass der Beweis, welchen Hr. Dumas der Zusammensetzung des von ihm untersuchten Aethers die Constitution der Citronensäure abzuleiten sucht, in der at kein Beweis ist; denn wir kennen in diesem Augenblicke Aetherarten, welche alle 3 auf den Namen eines Citronen- ıers Anspruch machen könnten. Der wahre Citronenäther ohne Zweifel der, welchen Hr. Malaguti zuerst untersucht t und der durch die Formel $C_4H_4O_4 + C_4H_{10}O_1$ ausge- ückt wird. Der zweite Aether würde der des Hrn. Dumas in, welcher die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3C_4H_{10}O_1$ repräsen- t. Der dritte würde der eben angeführte sein, den wir sei- r Zusammensetzung nach als eine Verbindung von Aethyl- :yd mit Aconitsäure oder einer mit dieser isomerischen zu be- ıchten haben.

Wahrscheinlich ist es, dass sich alle diese 3 Aetherarten ch einander bilden können und dass die letzterwähnte noch cht das letzte Product der Reaction ist; es gelang mir we- gstens, durch noch länger fortgesetzte Destillation, einen Aether n anderer Zusammensetzung zu erhalten, welcher sich am eisten dem Brenzcitronenäther von Malaguti nähert.

0,301 Gr. desselben gaben bei der Analyse:

0,629 Gr. Kohlensäure und

0,197 Gr. Wasser.

Diess sind 57,78% Kohlenstoff, 7,27% H.

Die Formel $C_9H_{14}O_4$ giebt:

9C	687,915	58,53
14H	87,356	7,43
4O	400,000	34,04
	1175,271	100,00.

Ein genaueres Studium der Veränderungen, welche die ıronensäure durch die Einwirkung höherer Temperatur erlei- t, wird auch wahrscheinlich hierüber einen vollkommenen ıfschluss liefern.

Nachschrift. Herr Crasso hat in dem Laboratorium des n. Prof. Liebig eine Untersuchung über diesen Gegenstand sgeführt und darin gleichfalls den eben angeführten Aether schrieben, den er, obwohl auf eine andere Weise, erhalten d analysirt hat. Wir theilen in Nachstehendem einen Auszug

aus seiner Abhandlung mit, welche eine jede fernere U
chung über diesen Gegenstand überflüssig zu machen

XLIII.

Untersuchungen über das Verhalten de Citronensäure in höherer Temperatur un daraus hervorgehenden Producte.

Von

GUSTAV LUDWIG CRASSO aus Meissen.

Auszug aus einer in den Annalen der Chemie und Pharmac 34. S. 53 enthaltenen Abhandlung.

Die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeite danken wir Lassaigne, Dumas, Baup, Robiquet, strèm und Berzelius.

Lassaigne *) entdeckte zuerst als Product der tr Destillation der Citronensäure eine Brenzcitronensäure, dere zusammensetzung von Dumas **) bestätigt wurde. Be beobachtete später die Erzeugung von Aceton. Baup beschrieb 2 isomerische Säuren, eine in Wasser schw lebe, von ihm *acide citricique*, und eine leicht lösliche, *citridique* genannt, welche letztere er mit der von Lass und Dumas untersuchten für identisch hielt. Die erster tersuchte er ausführlich, von letzterer führt er indess an, dass ihr Silbersalz krystallisirbar sei und 1 At. W enthalte. Baup beobachtete zugleich, dass beim Erhitz Citronensäure bis zum Auftreten empyreumatischer Produc dritte in dem Rückstande befindliche Säure sich bilde, er mit dem Namen *acide citridique* bezeichnete. Diese Säure ist auch von Dahlström einer Untersuchung worfen worden, und Berzelius schloss aus dem Ve des Natronsalzes derselben, dass sie Aconitsäure sei.

Aus Robiquet's †) gründlicher Arbeit geht endlich

---

*) *Journ. de chim. et de phys. T. XXI. pag. 100.*
**) Ann. der Pharm. Bd. VIII. Heft 1.
***) Ann. der Pharm. Bd. XIX. Heft 1.
†) Ann. der Pharm. Bd. XXV. S. 146.

dass sich bei der trocknen Destillation der Citronensäure er den obigen Producten noch Aceton, Kohlenoxyd und lensäure entwickele.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich zwar die Existenz er bei diesem Zersetzungsprocess auftretender Säuren, ohne indess ein genügender Zusammenhang unter denselben, so der Citronensäure, daraus zu entnehmen wäre.

Hr. Crasso wendete, da nach Robiquet's Beobachtung Citronensäure bei rascher Destillation nur wenig Rückstand erlässt, immer geringe Quantitäten von 70 bis 80 Gr. an, che in ungefähr 10 Minuten zerlegt wurden. Die Producte den in einem Liebig'schen Kühlapparat, der unmittelbar die Retorte gebracht worden war, condensirt.

Die schmelzende Säure verliert zuerst unter starkem Auf- en Krystallwasser, bald zeigen sich weisse Nebel im Halse, he aus Aceton und Kohlenoxydgas bestehen. Unterbrach jetzt die Einwirkung der Hitze, so fand sich, dass der kstand fast nur Citronensäure war, und zwar lieferten bei Analyse der daraus abgeschiedenen Krystalle:

0,830 der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 1,114 lensäure und 0,310 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
12 At. Kohlenstoff	917,220	37,94	37,29
16 — Wasserstoff	99,836	4,13	4,15
14 — Sauerstoff	1400,000	57,93	58,56
	2417,056	100,00	100,00.

Diess ist genau die Formel der bei 100° getrockneten Ci- nsäure, nämlich $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$.

Ausserdem blieb noch eine kleine Quantität einer unkry- sirbaren Mutterlauge zurück, wenn die Citronensäure aus Rückstande herauskrystallisirt war.

Wird die Citronensäure weiter sehr rasch erhitzt, so neh- die weissen Nebel allmählig ab und die gasförmigen De- ationsproducte verlieren ihre Entzündlichkeit. Eine saure lose Flüssigkeit geht über, welche viel Aceton enthält. So- die weissen Nebel gänzlich aufhören, erkennt man an den tigen Streifen, welche an dem Halse der Retorte herabflies- die Bildung eines neuen flüssigen Destillationsproductes.

Ein neuer Zersetzungsprocess tritt jetzt ein. Ob derselbe durch die höhere Temperatur bedingt werde, oder ob die Citronensäure eine gänzliche Umänderung erlitten habe, konnte nur aus der Untersuchung des Rückstandes hervorgehen. Sobald jene öligen Streifen sich zeigten, wurde der gelbliche Rückstand in wenig Wasser gelöst. Selbst nach mehreren Tagen zeigten sich bei sehr niedriger Temperatur keine Krystalle von Citronensäure Die Flüssigkeit wurde bis zur Krystallhaut eingedampft, mit Aether übergossen, welcher sehr wenig unveränderte Citronensäure zurückliess und nach der Verdunstung eine Säure von körnig krystallinischem Aussehen hinterliess. Da ich mich überzeugt hatte, dass die krystallisirte Citronensäure, in Weingeist gelöst, keinen Aether bildet, wenn salzsaures Gas hineingeleitet wird, so wurde die aus der ätherischen Auflösung erhaltene Säure in 5 Theilen Alkohol aufgelöst, und so lange trocknes salzsaures Gas hineingeleitet, als dieses absorbirt wurde. Wasser schied daraus Aether als eine schwere ölige Flüssigkeit ab. Dieser wurde durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zerlegt, das gebildete Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Säure enthielt, wurde eingedampft und erstarrte zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Eine ätherische Auflösung derselben hinterliess beim langsamen Verdunsten die freie, fast farblose Säure in warzig-körniger Form.

Die Elementaranalyse derselben gab die folgenden Resultate:

I. 0,484 gaben 0,728 Kohlensäure und 0,167 Wasser.
II. 0,476 — 0,715 — — 0,163 —

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,58	41,53
Wasserstoff	3,83	3,80
Sauerstoff	54,59	54,67,

woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet:

4 At. Kohlenstoff	305,74	41,84
4 — Wasserstoff	24,95	3,41
4 — Sauerstoff	400,09	54,75
	730,78	100,00.

Zur Ausmittelung des Atomgewichtes wurde das Silber-

z dieser Säure angewendet, dessen Darstellung weiter unten chrieben ist.

0,416 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 268 Silber = 0,288 Silberoxyd; hieraus ergiebt sich als omgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die hl 645,18.

Durch das Silberoxyd ist ein At. Wasser ersetzt worden, d das berechnete Atomgewicht hat die Zahl 618,11; ihre rmel ist daher $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$.

Die Säure stimmt so vollkommen mit der aus dem *Aco-'um Napellus* überein, dass daraus unzweifelhaft hervor-ht, die Aconitsäure sei als Brenzcitronensäure anzusehen; :e Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären:

1 At. Aconitsäure	$C_4 H_4 O_4$
1 — Aceton	$C_3 H_6 O_1$
4 — Kohlenoxyd	$C_4 — O_4$
1 — Kohlensäure	$C — O_2$
1 At. wasserfreie Citronensäure	$C_{12} H_{10} O_{11}$.

Brenzcitronensäure und Aconitsäure bleiben als warzige este aus der ätherischen Auflösung zurück. Eine bestimmte orm war nicht zu entdecken. Sie ist leicht in Wasser, Aether id Alkohol auflöslich und schmilzt ohne Zersetzung; weiter hitzt, bildet sich eine neue Brenzsäure, ein empyreumatisches el, während eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt, e bei weiterer Erhitzung eine voluminöse Kohle zurücklässt*).

Der aconitsaure Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von ewürzhaftem, dem Calmusöl ähnlichem Geruch, sehr bitter im eschmack. Spec. Gew. 1,074 bei 14°, Siedepunct 236°. In er Siedehitze wird der Aether grossentheils zerlegt, nur eine leine Menge geht unzersetzt über.

0,580 des rectificirten aconitsauren Aethyloxyds gaben bei er Analyse 1,161 Kohlensäure und 0,383 Wasser. Es be-teht also in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	55,34
Wasserstoff	7,33
Sauerstoff	37,33
	100,00.

*) Buchner d. J. machte an der aus *Aconitum Napellus* dar-estellten Säure dieselbe Beobachtung.

Die Formel $\overline{At}$, Ae O giebt folgende Zahlen: *)

8 At.	Kohlenstoff	611,48	56,29
12 —	Wasserstoff	74,87	6,89
4 —	Sauerstoff	400,00	36,82
		1086,35	100,00.

Das Kalisalz war nicht deutlich krystallisirt zu erhal eben so das Ammoniak- und Natronsalz; sie sind leicht in W ser und Alkohol auflöslich.

Aconitsaurer Baryt bildet sich als gallertartiger Nie schlag, wenn ein Ueberschuss von Barytwasser zur fr Säure gesetzt wird. Er verwandelt sich nicht, wie Bu ner d. J. beobachtet hat, in krystallinische Blättchen, son bildet nach dem Trocknen eine amorphe Masse.

Das aconitsaure Silberoxyd erhält man als einen weis in Wasser nicht ganz unauflöslichen Niederschlag, wenn petersaures Silberoxyd mit einem auflöslichen Salze dieser S vermischt wird. Beim Erhitzen verbrennt es mit einer Verpuffung, wobei es blumenkohlähnlich auswächst.

Bei einer Elementarverbrennung wurde von 0,718 des bersalzes erhalten 0,382 Kohlensäure und 0,045 Wasser. Theile dieses Salzes enthalten aber nach der oben angegeb Bestimmung 69,21 Silberoxyd; die procentische Zusammen zung ist demnach:

Kohlenstoff	14,71
Wasserstoff	0,69
Sauerstoff	15,39
Silberoxyd	69,21.

Hieraus ergiebt sich die Formel $\overline{C}_4 H_2 O_3 + Ag O$ d folgende Berechnung:

4 At.	Kohlenstoff	305,74	14,76
2 —	Wasserstoff	12,48	0,60
3 —	Sauerstoff	300,00	14,51
1 —	Silberoxyd	1451,61	70,13
		2069,83	100,00.

*) Man sieht, dass dieser Aether, den Hr. Crasso durch therification des Alkohols mittelst der Aconitsäure selbst un salzsauren Gases erhielt, genau derselbe ist, den ich aus der C nensäure auf die oben angeführte Weise dargestellt habe.

R. F. Md

Während sich die öligen Streifen am Halse der Retorte zeigen, entwickelt sich ausser Kohlensäure und Wasser eine ölige Flüssigkeit, die im ersten Destillat untersinkt und nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Man bemerkt dabei ein schaumiges Sieden der Masse, welche zugleich immer dunkler wird. Später zeigen sich gelbe Dämpfe, von einem empyreumatischen Oele herrührend. Die Destillation muss dann unterbrochen werden. Ich benutzte das saure, in einer trocknen Vorlage für sich aufgefangene Product. Nach der Destillation ist der Körper ölig, sinkt im Wasser zu Boden, scheidet sich aus demselben nur zum Theil wieder ab, wenn er damit geschüttelt wird; dieses wird dabei sehr sauer. Langsam erkaltet, bildet er sternförmige Krystalle, welche man durch Pressen zwischen Filtrirpapier bei 100° von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Die letzten Spuren der ölartigen Flüssigkeit entfernt man dadurch, dass man die Krystalle zwischen neues Filtrirpapier bringt, welches mit absolutem Weingeiste getränkt ist.

Die so gereinigten farblosen Krystalle verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewichte.

0,551 gaben 0,934 Kohlensäure und 0,232 Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,86
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	48,47
	100,00.

Hieraus geht die von Baup für die Citricicsäure angegebene Formel hervor, nämlich:

5 At.	Kohlenstoff	382,17	46,62
6 —	Wasserstoff	37,43	4,56
4 —	Sauerstoff	400,00	48,82
		819,60	100,00.

Dieselbe Säure erhält man in Form einer krystallinischen Kruste, wenn das ölige Product der Destillation in dem doppelten Volumen absoluten Weingeistes aufgelöst und einige Stunden stehen gelassen wird. In der wässerigen Auflösung dieser so erhaltenen Säure bildeten sich beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit regelmässige Krystalle von derselben Form, wie sie Baup für die Citricicsäure angiebt.

Diese Säure ist also ein Zersetzungsproduct der Brenzcitronen- oder Aconitsäure; ich nenne sie daher statt Citricicsäure *Brenzaconitsäure* oder *Itaconsäure*. Man erhält sie, wenn die Aconitsäure in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt wird, als eine ölige, schnell erstarrende Flüssigkeit in der Vorlage. Am bequemsten bekommt man sie, wenn man die Citronensäure in einer Retorte so erhitzt, dass nur der Boden derselben erwärmt wird. Das Destillat erstarrt beim Herausfliessen aus dem Kühlrohr und giebt, in Wasser aufgelöst, eine grosse Menge ziemlich reiner Krystalle. Durch Umkrystallisiren in Aether und Alkohol wird sie gereinigt.

0,556, bei 100° getrocknet, gab 0,937 Kohlensäure, 0,235 Wasser.

Kohlenstoff	46,580
Wasserstoff	4,676
Sauerstoff	48,744
	100,000.

Diess stimmt genau mit der schon oben angegebenen Formel $C_5 H_6 O_4$ überein.

Zur Bestimmung ihres Atomgewichtes wurde das Silbersalz, dessen Bereitung später angegeben ist, angewendet.

0,510 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 0,318 Silber = 65,919 p. C. Silberoxyd. Hiernach ergiebt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 750,58, indem das Silberoxyd 1 At. Wasser ersetzt. Die theoretische Zusammensetzung der Itaconsäure lässt sich daher durch die Formel

$$C_5 H_4 O_3 + H_2 O$$

ausdrücken. Ihr aus diesem Verhältnisse hervorgehendes Atomgewicht im wasserfreien Zustande hat die Zahl 707,12, und ihr Symbol ist $\overline{It}$.

Bei der Bildung dieser Säure aus der Aconitsäure zerlegen sich 3 At. Aconitsäure in 2 At. Itaconsäure und in 2 At. Kohlensäure. $C_{12} H_{12} O_{12} = 2\ (C_5 H_6 O_4) + C_2 O_4$.

Die Krystallform und die Eigenschaften der Itaconsäure hat bereits Baup unter dem Namen Citricicsäure beschrieben. Wird die Säure bis zum Siedepunct erhitzt, so bildet sich eine neue eigenthümliche Säure.

Der itaconsaure Aether ist von Malaguti schon unter-

eht. Er ist eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Geh, bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1,050 bei 15°, Siedeict 227°. Er destillirt fast unverändert über.

0,563 des rectificirten Aethers gaben 1,170 Kohlensäure 0,382 Wasser.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff	57,46
Wasserstoff	7,53
Sauerstoff	35,01
	100,00.

Die Formel $\overline{It}$, Ae O giebt die Zahlen: *)

9 At.	Kohlenstoff	687,915	58,58
14 —	Wasserstoff	87,356	7,43
4 —	Sauerstoff	400,000	34,09
		1175,271	100,00.

Die Salze hat Baup unter dem Namen citricicsaure Salze chrieben; ich habe folgende untersucht.

Das Kalisalz ist in Wasser leicht auflöslich, krystallisirt in nen glänzenden Blättern.

0,538 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,039 asser = 7,08 p.C.

0,499 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,259 hwefelsaures Kali = 28,06 p.C. Kali.

Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 2101,99. Demnach das bei 100° getrocknete Salz nach der Formel $2\overline{It}$, KO, H_2O sammengesetzt, woraus sich berechnet:

1 At.	Kali	589,92	27,87
2 —	Säure	1414,24	66,81
1 —	Wasser	112,48	5,32
		2116,64	100,00.

Der Wasserverlust von 7,08 p.C. ist für 1 At. Wasser höher s er der Rechnung nach sein sollte, zu niedrig aber für 2 At. as lufttrockene Salz hat daher die Formel $2\overline{It}$, KO, H_2O - aq.

Das neutrale Barytsalz krystallisirt in zarten sternförmigen

*) Es scheint diess also derselbe Aether zu sein, welchen ich ben gleichfalls angeführt habe. R. F. Md.

Fäden, beim Erhitzen bläht es sich auf und verliert be kein Wasser.

0,515 des trocknen Salzes gaben 0,431 schwefe Baryt = 54,92 Baryt.

Das Atomgewicht des Salzes ist daher 1742,40; lässt sich die Formel $\overline{It}$, Ba O + aq ableiten, die Re giebt:

1 At. Baryt	956,88	53,85
1 — Säure	707,12	39,80
1 — Wasser	112,48	6,35
	1776,48	100,00.

Das saure Salz bildet keine deutlichen Krystalle.

Das neutale Strontiansalz ist dem Barytsalz sehr ä verliert bei 100° nichts am Gewicht.

0,465 gaben 0,377 schwefelsauren Strontian = Strontian, Atomgewicht 1413,39. Die Formel $\overline{It}$, Sr O giebt:

1 At. Strontian	647,29	44,13
1 — Säure	707,12	48,20
1 — Wasser	112,48	7,67
	1466,89	100,00.

Das Kalksalz wurde nicht in regelmässigen Krystall halten. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der freien keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von Am fällt die Verbindung als weisses, in heissem Wasser fa lösliches Pulver, welches ein Ueberschuss von Ammonia löst. Es verbrennt mit einer Art Verpuffung, wobei es förmig auswächst.

0,510 gaben 65,919 p.C. Silberoxyd. Atomgewic Salzes 2202,12.

0,780 gaben 0,495 Kohlensäure, 0,086 Wasser.

Kohlenstoff	17,564
Wasserstoff	1,225
Sauerstoff	15,292
Silberoxyd	65,919
	100,000.

Die Formel $\overline{It}$, Ag. O giebt folgende Zahlen:

5 At.	Kohlenstoff	382,175	17,657
4 —	Wasserstoff	24,959	1,154
3 —	Sauerstoff	300,000	14,057
1 —	Silberoxyd	1451,610	67,132
		2158,744	100,000.

Beim Erhitzen der Itaconsäure bildet sich eine neue, welch *Citraconsäure* zu nennen vorschlage. Das ölige Pro- der Destillation der Citronensäure wird bis zum Sieden er- Es gehen 2 Flüssigkeiten über, von denen die obere ser, die untere die neue Säure ist. Destillirt man diese einmal um, bis der Siedepunct constant ist, so erhält man wasserfrei. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack, im Wasser unter, ist erst nach längerer Zeit der Berüh- darin vollständig auflöslich. Gleiche Volumina Wasser und re bilden eine sehr dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,347 14°. Sie verdampft schon bei 90°, siedet bei 212°.

0,678 der vollkommen wasserfreien Säure gaben 1,330 ensäure und 0,225 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,24
Wasserstoff	3,67
Sauerstoff	42,09
	100,00.

Hiernach berechnet sich:

5 At.	Kohlenstoff	382,17	54,12
4 —	Wasserstoff	24,95	3,53
3 —	Sauerstoff	300,00	42,35
		707,12	100,00.

Zur Ausmittelung ihres Atomgewichts wurden das was- reie Silber-, Blei- und Barytsalz verwendet. Die Darstel- g dieser Salze ist unten angegeben.

I. 0,404 Silbersalz gaben 0,251 Silber = 66,70 p.C. Sil- oxyd. Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 724,17.

II. 0,551 neutrales citraconsaures Bleioxyd hinterliessen m Verbrennen 0,355 Rückstand. Dieser bestand aus 0,144 tall und 0,211 Bleioxyd; darnach berechnet sich der Gehalt Bleioxyd auf 66,60. Hieraus folgt als Atomgewicht die hl 699,51.

III. 0,631 neutraler citraconsaurer Baryt gaben 0,550 schwe-

feisaures Baryt = 57,21 Baryt. Hiernach berechnet Zahl 715.40. Die theoretische Formel ist daher $C_5 H$ Atomgewicht also dasselbe wie das der Itaconsäure Symbol $\bar{C}$. An der feuchten Luft zieht sie schnell W erstarrt zu einem krystallinischen Körper, welcher sp fliesst, indem er fortwährend Wasser anzieht. Bei trocknet und zwischen Fliesspapier ausgepresst, kann Krystalle rein erhalten. Sie sind vierseitige Säulen, in jedem Verhältniss in Wasser, sehr leicht in Alkohol ther auf. Bei 80° schmelzen sie, darüber verdampfen ständig, indem zuerst Wasser, sodann die wasserfr übergeht.

0,794 der reinen Krystalle gaben 1,331 Kohlens 0,329 Wasser, sie enthalten mithin in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,94
Wasserstoff	4,60
Sauerstoff	49,16.

Berechnet man hiernach

5 At. Kohlenstoff	382,17	46,62
6 — Wasserstoff	37,43	4,56
4 — Sauerstoff	400,00	48,82
	819,60	100,00,

so erhält man als theoretischen Ausdruck ihrer Zusam zung die Formel $C_5 H_4 O_3 + H_2 O$.

In den Salzen wird also 1 At. Wasser ersetzt, m nahme des Ammoniaks, welches wasserfrei sich mit d serfreien Säure vereinigt.

Die Citraconsäure konnte nicht durch Wasser im blicke des Freiwerdens aus ihren Verbindungen in Ita verwandelt werden. Es ist kein Zweifel, dass sie die welche Robiquet beschrieben und analysirt hat.

Das citraconsaure Aethyloxyd wurde wie das ac dargestellt, seine Eigenschaften stimmen genau mit dem sauren. 0,328 des rectificirten Aethers lieferten bei d 0,683 Kohlensäure und 0,222 Wasser; darnach erg die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	57,74
Wasserstoff	7,51
Sauerstoff	34,75
	100,00.

Formel $\overline{Ct}$, Ae O giebt folgende Zahlen:

9 At.	Kohlenstoff	687,915	58,53
14 —	Wasserstoff	97,356	7,43
4 —	Sauerstoff	400,000	34,04
		1185,271	100,00.

asserfreies Ammoniak wird von der wasserfreien Säure Wärmeentwickelung stark absorbirt. Das Ganze bildet eine gelbe zähe Masse, die nach dem Erkalten glasarde wird, leicht in Alkohol und Wasser löslich und hyisch ist.

0,586, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 1,001 $\ddot{C}$ 303 $\dot{H}$.

0,575 derselben Substanz gaben 0,989 $\ddot{C}$ und 0,281 $\dot{H}$. I. 0,704 gaben 68 CCM. Stickstoff bei 15°, 0,74 M. B. 60 p. C.N.

	I.	II.
Kohlenstoff	47,23	47,90
Wasserstoff	5,74	5,42
Stickstoff	11,60	11,60
Sauerstoff	35,43	35,08
	100,00	100,00.

ie Formel $2\overline{Ct}$, N_2H_6 giebt folgende Zahlen:

10 At.	Kohlenstoff	764,28	46,92
14 —	Wasserstoff	87,35	5,36
2 —	Stickstoff	177,04	10,88
6 —	Sauerstoff	600,00	36,84
		1628,67	100,00.

Vird das wasserfreie Salz in Wasser aufgelöst, so kryrt es in kleinen glänzenden Blättchen. Dieselbe Verbinerhält man durch Neutralisation der Säure mit wässeri-Ammoniak. 0,555 des lufttrocknen Salzes gaben 0,823 0,306 $\dot{H}$. Der Stickstoff verhielt sich zu der Kohlenwie 1 zu 10 und wie 1 zu 9. Hieraus folgt 10 At. Kohf auf 2 At. Stickstoff, also:

Kohlenstoff	41,01
Wasserstoff	6,12
Stickstoff	9,16
Sauerstoff	43,71
	100,00.

Hieraus berechnet sich:

10 At.	Kohlenstoff	764,28	39,55
18 —	Wasserstoff	112,31	5,81
2 —	Stickstoff	177,04	9,16
8 —	Sauerstoff	800,00	45,48
		1853,63	100,00.

Das lufttrockene, saure krystallisirte Salz ist also $N_2 H_8 O$, $H_2 O$.

Das neutrale Kalisalz ist leicht in Wasser auflöslich, net zu einer pulverigen Masse ein; das saure bildet glänzende, blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das saure und neutrale Natronsalz trocknet zu einer sen pulverförmigen Masse ein.

Das saure Talkerdesalz bildet einen durchscheinenden, lig-krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Körper.

Das neutrale Kalksalz ist eine in Wasser leicht auflö amorphe Masse, welche efflorescirt. Das saure Salz kry sirt in Säulen des 2 und 1gliederigen Systems.

0,753 des lufttrocknen Salzes gaben 0,287 schwef ren Kalk = 16,21 p.C. Kalk. Darnach berechnet sich fi Atomgewicht des Salzes die Zahl 2249,19.

Die Formel 2 $\overline{Ct}$, CaO, $H_2 O$ + 3 aq. giebt folgend sammensetzung:

1 At.	Kalk	365,02	16,37
2 —	Säure	1414,24	63,44
1 —	Hydratwasser	112,48	5,04
3 —	Krystallwasser	337,44	15,15
		2229,18	100,00.

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so zerfällt es zu sem Pulver und verliert 6,64 p.C. Wasser, was 1 At spricht, denn von 0,753 fand ein Gewichtsverlust von 0,05

0,703 desselben bei 100° getrockneten Salzes gaben schwefelsauren Kalk = 16,95 p.C. Kalk. Das Atomge des Salzes hiernach berechnet ist = 2099,70.

Nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, CaO, $H_2 O$ + 2 aq. müss halten worden sein:

.. Kalk	365,02	17,22
Säure	1414,24	66,81
Hydratwasser	112,48	5,31
Krystallwasser	224,96	10,66
	2116,70	100,00.

alz einer Temperatur von + 120° ausgesetzt, ,54 p. C., was 3 At. Wasser entspricht.
en hierbei 0,117 Wasser.
bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,287 Kalk = 18,79 p. C. Kalk. Hieraus folgt als Zahl 1899,50.
ormel 2 $\overline{Ct}$, Ca O, H_2O berechnet sich:

t. Kalk	365,02	19,29
Säure	1414,24	74,75
Hydratwasser	112,48	5,96
	1891,74	100,00.

itzen bis zu 140° schwärzt sich das saure Salz, ure verliert. Vor dem Verbrennen bläht es sich nen Masse auf.
rale Barytsalz ist ein weisses krystallinisches Pul- n kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Seine $\overline{Ct}$, Ba O.

		Ber.	Gef.
At. Baryt	956,88	57,49	57,21
— Säure	707,12	42,51	42,79.

aure Salz krystallisirt in grossen festen Warzen, aus denglänzenden Krystallen bestehend; bläht sich beim n auf; verliert bei 100° kein Wasser.
0,766 wurde 0,432 schwefelsaurer Baryt = 37,01 alten, die Atomenzahl des Salzes ist hiernach 2585,39. es giebt nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, Ba O, H_2O + aq. Zahlen:

1 At. Baryt	956,88	36,86
2 — Säure	1414,24	55,74
1 — Hydratwasser	112,48	3,70
1 — Krystallwasser	112,48	3,70
	2596,08	100,00.

Das neutrale Strontiansalz efflorescirt stark und konnte

Hierau

Das lu
N_2H_8O, H
Das ne
net zu ein
glänzende, b.
Das sa
sen pulverfö
Das sa
lig-krystallin
Das ne
amorphe Ma-
sirt in Säule
0,753
ren Kalk =
Atomgewicht
Die Fo
sammensetzu

Wird
sem Pulve
spricht, d
0,70
schwefels

dieser Krystalle verloren hierbei 0,007 Wasser und 0,098 Silber = 63,02 p. C. Silberoxyd; das Atom- Salzes hat hiernach die Zahl 2303,42. Diess giebt eilen:

Silberoxyd	63,02
Säure	32,78
Wasser	4,20.

der Formel $\overline{Ct}$, Ag O + aq. berechnet sich:

1 At. Silberoxyd	1451,61	63,91
1 — Säure	707,12	31,14
1 — Wasser	112,48	4,95
	2271,21	100,00

uflösung des Salzes in wässerigem Ammoniak trock- cuum über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen zä- e, welche in Wasser leicht löslich ist.

Bleioxyd bildet die Säure drei neutrale und ein basi- z. Wird zu einer wässerigen Auflösung der Säure, Ammoniak enthält, neutrales essigsaures Bleioxyd ge- entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher in ko- Vasser ein wenig auflöslich ist und sich meist in kry- Pulver verwandelt. Diess wird kochend heiss fil- kochendem Wasser ausgewaschen. Bei 100° ver- chts, darüber erhitzt, schwärzt es sich und verbrennt enthält 66,6 p. C. Bleioxyd, Atomgew. 2094,01.

ormel $\overline{Ct}$, Pb O giebt folgende Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	66,30
1 — Säure	707,12	33,70
	2101,62	100,00.

der kochend abfiltrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten es voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser wenig, n sehr leicht auflöslich ist. Getrocknet zeigt es nichts lisches und bläht sich vor dem Verbrennen auf.

95 des lufttrockenen Salzes hinterliessen 0,033 Blei 35 Bleioxyd = 0,0605 Bleioxyd = 63,68 p. C. Das gefundene Atomgewicht ist 2189,81.

h der Formel $\overline{Ct}$ Pb O + aq. ist die berechnete Zu- etzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	63,12
1 — Säure	707,12	31,93
1 — Wasser	112,48	4.95
	2214,10	100,00.

Setzt man zu neutralem citraconsaurem Ammoniak neu les essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser, galler tiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit w der auflöst, nach einigen Augenblicken aber als unlösliches k stallinisches Pulver sich wieder abscheidet. Er ist das besch bene wasserfreie Bleisalz. Trocknet man indessen den Nied schlag, ohne ihn vorher erwärmt zu haben, so erhält man nen durchsichtigen, gelblichen, gummiartigen Körper, wel bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig wird; vor Verbrennen bläht er sich auf.

0,776 verloren bei 100° 0,072 Wasser = 9,27 p.C. hinterliessen 0,463 Bleioxyd = 59,66 p. C. Die Atomen ist hiernach 2337,49.

Diess giebt in 100 Theilen:

Bleioxyd	59,66
Säure	31,07
Wasser	9,27
	100,00.

Aus der Formel $\overline{Ct}$, Pb O + 2 aq. geht hervor:

1 At. Bleioxyd	1394,50	59,89
1 — Säure	707,12	30,45
2 — Wasser	224,96	9,66
	2326,58	100,00.

Das basische Salz wird durch die Fällung eines neutr oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch-essigsaurem B oxyd erhalten; ein weisses, in Wasser fast unlösliches krys linisches Pulver.

1,326 gaben 0,712 Blei und 0,238 Bleioxyd = 1, Bleioxyd; diess entspricht 79,48 p.C. Das gefundene At gewicht ist daher 3509,09.

Die berechnete Zusammensetzung nach der Formel $\overline{Ct}$, 2 I ist:

		Ber.	Gef.
2 At. Bleioxyd	2789,00	79,77	79,48
1 — Säure	707,12	20,23	20,52
	3496,12	100,00	100,00.

Das Zinn- und Quecksilberoxydulsalz sind weisse, in Was-
: schwer lösliche Niederschläge, das neutrale Nickeloxydsalz
ıe grüne gummiartige Masse; das saure Salz bildet grüne
·usten. Das Kobaltoxydsalz ist roth, körnig, krystallinisch.
ıs Manganoxydulsalz ist eine undurchsichtige zähe Masse. Ei-
noxydhydrat wird von der Säure schwer aufgelöst.

Die Eigenschaften der Citraconsäure zeigen deutlich, dass
: mit Baup's Citribicsäure identisch sei. Es wurde indes-
n diese aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge der Itacon-
ure durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und das Salz durch
:hwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure zeigt die
igenschaften der Citraconsäure. Eine Analyse des Aethers
:rselben gab die Zusammensetzung $C_7 H_{14} O_4$.

Die gleichzeitige Bildung der Säure mit der der Itacon-
ure aus der Aconitsäure wird durch die leichte Zersetzbarkeit
:r Itaconsäure genügend erklärt.

Es ergiebt sich, dass die Citronensäure durch die erhöhte Tem-
:ratur vier deutlich unterschiedene Zersetzungsperioden zeigt.
ie erste reicht vom Schmelzpuncte der Säure bis zur Gasent-
ickelung; während dieser wird Krystallwasser abgeschieden.
ie zweite Periode beginnt mit Entwickelung von Aceton und
ohlenoxydgas; dabei entsteht Brenzcitronen- oder Aconitsäure.
iese wird in der folgenden Periode unter Bildung von Koh-
:nsäure und Brenzaconit- oder Itaconsäure zerlegt. In der vier-
:n Periode entsteht ein empyreumatisches Oel und der Rück-
:and wird verkohlt. Es entstehen also 3 verschiedene Säuren
ı bestimmter Reihefolge. Die erste ist die Aconitsäure oder
igentliche Brenzcitronensäure, die sich in der Natur fertig ge-
ildet findet. Die zweite, die Itacon- oder Brenzaconitsäure,
'elche sich leicht in die dritte isomere, Citraconsäure, umändert.

Vermuthlich ist die Aconitsäure eine dreibasische, die Ita-
on- und Citraconsäure jedoch eine zweibasische.

Wird ein Gemisch aus 4 Theilen citronensaurem Kalk und
Theil Kalkhydrat destillirt, so erhält man Wasser, Aceton
nd ein braunes öliges Destillat, welches weiter untersucht wer-
:n wird.

XLIV.

Einwirkung des Chlors auf einige thieri Substanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bull. de Néerland.*)

I. Einwirkung des Chlors auf das Protein.

Die Untersuchungen über das Protein, mit welche mich seit einiger Zeit beschäftige, sind bei Weitem noch erschöpft. Ohne Zweifel gehört dieser Körper zu den in santesten, welche man in der Natur antrifft. Er scheint Grundlage einer grossen Reihe von eigenthümlichen Kö zu bilden, sowohl des thierischen als des Pflanzenorgani Man kann ihn betrachten als den Fundamentalkorper, von zahlreiche andere Verbindungen des organischen Reiches gehen. In der Note, welche ich in diesem Augenblick mitt werde ich von den Untersuchungen über die Einwirkung Chlors auf das Protein Rechenschaft geben. Ich erhielt unerwartetes Resultat, wie es auch der Leim lieferte, al ihn demselben mächtigen Agens unterwarf. Es wird Chlor nicht zersetzt, sondern verbindet sich eben so wie Leim mit chloriger Säure; die Verbindung, welche ent kann nur durch folgende Formel ausgedrückt werden. C_{40} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3 oder 1 At. Protein und 1 At. chl Säure.

Um das Atomgewicht des Proteins mit Gewissheit zu stimmen, gebe ich den Verbindungen desselben mit Säuren Vorzug, nachdem ich mich lange Zeit vergeblich bemüht es durch seine Verbindungen mit den Metalloxyden festzuste ich habe gesehen, dass dieses nicht möglich ist. Die M der Säure, welche das Protein aufnimmt, ist sehr viel grö und der Körper wird durch sie nicht verändert, befindet vielmehr mit ihnen in natürlichen Verbindungen. Wenn schwefelsaure Protein auch noch etwas freien Schwefel en welcher sich in dem Eiweiss und dem Faserstoff befindet, man angewendet hat, um das Protein darzustellen, so en es doch eine so grosse Menge Schwefelsäure, dass der F welcher daraus entsteht, kaum zu entdecken ist. Eine g

ɜrunreinigung indessen des Silber- oder Blei-Proteats, wel-
es gewöhnlich eine Quantität phosphorsaure Kalkerde enthält
d dessen man sich früher bediente, macht die Resultate der
ıalyse dieses Salzes unsicher, so dass die Folgerung, welche
ın daraus ziehen wollte, zweifelhaft sein würde, wenn sie
r auf dieser Analyse beruhte.

Die Verbindung der chlorigen Säure mit dem Proteïn scheint
zweifelhaft die zu sein, welche gestattet das genaueste Re-
ltat zu erlangen. Durch das Chlor scheiden sich aus dem
oteïn vollständig der Schwefel und der Phosphor, die phos-
orsaure Kalkerde u. s. w. ab. Das Chlor selbst, welches in
r Verbindung enthalten ist, kann mit der höchsten Schärfe
stimmt werden. Die Verbindung selbst lässt sich sehr gut
swaschen, bietet also Alles dar, was man von einer gut ge-
ldeten Verbindung wünschen kann.

Das Resultat gegenwärtiger Analyse scheint mir ausserdem
bestätigen, dass die Sulphoproteïnsäure wirklich eine was-
rfreie Verbindung ist, von $C_{40}\ H_{62}\ N_2\ O_{12} + S\ O_3$.

Ich wählte zuerst das Hühnereiweiss, um die Einwirkung
s Chlors auf das Proteïn zu untersuchen; das Eiweiss wurde
t Wasser gemischt, filtrirt und mit Chlor behandelt, welches
ɜ Auflösung in Gasform durchstrich. Es entwickelte sich
in Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weisse
ocken, welche mehr und mehr zunahmen. Nachdem der Gas-
rom einige Stunden lang unterhalten worden war, wurde die Flüs-
gkeit klar und der Niederschlag setzte sich zu Boden. Die-
ɜr wurde abfiltrirt und entwickelte nun den Geruch nach chlo-
ıger Säure. Er ist leicht auszuwaschen; die durchgehende
lüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 Stunden
ang fortgesetzt und das Wasser war jetzt ganz ohne Wirkung
gegen blaues Lakmuspapier; salpetersaures Silberoxyd hinge-
gen wurde augenblicklich niedergeschlagen, obgleich das Wa-
schen noch lange Zeit nachher fortgesetzt worden war, nach-
dem die durchgehende Flüssigkeit sich neutral zeigte. Der Sil-
ber-Niederschlag verschwand theilweise, wenn man ihn mit
Salpetersäure kochte. Man kann daraus abnehmen, dass die
neue Verbindung nicht vollständig unlöslich in Wasser ist. Nach-
dem der chlorhaltige Niederschlag gewaschen und zwischen
Filtrirpapier ausgepresst worden war, trocknete ich ihn bei 80°

Er zog sich zusammen und hauchte eben so wie das g
lirte Eiweiss, das gerbsaure Protein u. s. w. Wasser aus,
man sie hat ausgepresst. Bei dieser Temperatur ent
sich noch eine kleine Quantität chloriger Säure; ist dies
über, so erhält man eine constante Verbindung Die
ist gelblich-weiss; nachher wurde sie noch bei 100° getr

Auf einem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie
Reste. Sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gasarte
Geruch, welchen man wahrnimmt, während der Verbre
hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Saffrans. In Fol
darin enthaltenen Chlors schreitet die Verbrennung sehr
sam fort. Die untersuchte Substanz, welche bei 100° ge
net worden war, war durch 2 verschiedene Bereitungen dar
Die Analyse wurde ausgeführt mit Bleioxyd und Kupfe
während chlorsaures Kali in den hintern Theil der Ve
nungsröhre gebracht wurde.

I. 0,327 gaben 0,574 $\dot{C}$ und 0,181 $\dot{H}$.

1,050 in Ammoniak gelöst, sodann mit salpetersaurem
oxyd vermischt und so lange mit Salpetersäure ge
bis jede Gasentwickelung aufgehört hatte, gaben
Chlorsilber; diess entspricht 0,12289 chloriger S

0,442 gaben N bei 21°, 75 und 763,8Mm. 70 CC.
22° 763,9 123 -

II. 0,200 gaben 0,353 $\dot{C}$ und 0,113 $\dot{H}$.

1,700 gaben 0,459 Chlorsilber oder 0,1899 chlorige S

Der Stickstoff und die Kohlensäure, welche währen
Verbrennung durch Kupferoxyd und Bleioxyd erhalten w
waren, befanden sich im Verhältniss von 9,5 zu 77,5 de
nach, d. h. wie 1 : 8.

Daraus folgt:

	I.	II.	At.	Berechnu
Kohlenstoff	48,54	48,80	40	48,76
Wasserstoff	6,15	6,28	62	6,16
Stickstoff	14,08	14,13	III	14,11
Sauerstoff	19,53	19,62	12	19,13
Chlorige Säure	11,70	11,17	I	11,84.

Unter dem Einfluss des Chlors auf das feuchte Pro
dieses also nicht zersetzt worden, sondern es hat sich, w
scheint, ganz allein auf Kosten des Wassers chlorige Säu

bildet, welche sich mit dem Proteïn vereinigt hat. Es ist diess ein neues interessantes Beispiel einer organischen Substanz, welche sich in dem thierischen Körper befindet und eine so grosse Menge von neuen Verbindungen erzeugt und dabei einem so kräftigen Agens wie das Chlor es ist, zu widerstehen vermag.

Die Identität des Proteïns des Eiweisses der Eier mit dem des Faserstoffes und des Käsestoffes, die ich früher schon durch meine Versuche ausser Zweifel gesetzt zu haben glaube, erscheint ganz augenscheinlich in der Bildung derselben chlorigsauren Verbindung, welche wir so eben untersucht haben.

Ich löste Käsestoff, welcher auf die *Journ. Band* 17. S. 333 beschriebene Weise dargestellt worden war, und den gereinigten Faserstoff in Ammoniak auf*). Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, um den Ueberschuss von Ammoniak daraus zu entfernen. Wenn man einen Gasstrom von Chlor durch diese Auflösungen hindurch leitet, so bilden sich weisse Flocken, welche man durch Filtration abscheidet, sorgfältig auswäscht und mit Vorsicht trocknet. Hat man sie bei 100° gut ausgetrocknet, so hat man sowohl bei dem Käsestoff als bei dem Faserstoff dieselbe Verbindung erhalten, welche das chlorigsaure Proteïn des Eiweisses darstellt.

I. 0,295 aus dem Fibrin gaben 0,530 $\ddot{C}$, 0,161 $\dot{H}$.
0,680 gaben 0,190 Chlorsilber.
0,280 aus einer anderen Bereitung gaben 0,497 $\ddot{C}$. und 0,158 $\dot{H}$.

II. 0,470 aus Käsestoff bereitet gaben 0,836 $\ddot{C}$, 0,270 $\dot{H}$.
0,790 gaben 0,234 Chlorsilber.
0,314 gaben 0,558 $\ddot{C}$, 0,180 $\dot{H}$.

Diess giebt:

	I.		II.	
Kohlenstoff	48,74	49,00	49,17	49,14
Wasserstoff	6,06	6,27	6,39	6,37
Stickstoff				

*) Man darf hierzu nur absolut weissen Faserstoff anwenden; die kleinste Quantität Blutroth, welche der Substanz anhängt, macht das Resultat des Versuches vollständig falsch (siehe weiter unten). Man erhält reinen Faserstoff, wenn man das gut ausgewaschene Fibrin mit Alkohol auszieht, welcher ein wenig Ammoniak enthält. Dieses löst das Blutroth auf, welches sehr schwer durch Waschen allein entfernt werden kann.

Sauerstoff		
Chlorige Säure	11,56	12,27.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate, so wie die Eigenschaften der chlorigsauren Verbindungen dieser verschiedenen Arten von Protein, entfernen, wie ich hoffe, jeden Rest eines Zweifels, den man über die Identität des Proteins von so verschiedenem Ursprunge haben könnte.

Ich muss erwähnen, dass die angeführten Chloride nicht gut allein mit Kupferoxyd verbrannt werden können, wegen der Schwierigkeit, mit welcher sie verbrennen, eine Eigenschaft, die sich bei jeder ähnlichen Substanz, welche Chlor enthält, zeigt. Ich habe sie der Analyse unterworfen, indem ich Kupferoxyd mit Bleioxyd vermischte, um das Chlor darin zurückzuhalten; auf den Grund der Verbrennungsröhre brachte ich chlorsaures Kali, gemischt mit Kupferoxyd, endlich hatte ich vor das Gemenge von Kupferoxyd und der organischen Substanz wie gewöhnlich eine Lage metallisches Kupfer gebracht.

Diese Vorsichtsmaassregeln, welche meist überflüssig sind, schienen mir indess unerlässlich bei Untersuchungen der in Rede stehenden Körper, um durchaus genaue Resultate zu erlangen. Der Faserstoff, das Eiweiss u. s. w. mit Kupferoxyd allein verbrannt, geben schon für sich einen Verlust an Kohlenstoff.

Bevor wir die Eigenschaften der neuen Verbindung untersuchen, welche wir *proteïnchlorige Säure* nennen können *(Acide chloreux-protéique)* wollen wir zu der Prüfung der Flüssigkeit übergehen, welche von dem chlorigen Niederschlage des Eiweisses abfiltrirt ist.

Diese ist klar, sehr sauer, stösst den Geruch nach chloriger Säure aus, aber enthält nur eine kleine Quantität davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so sieht man kaum einige Blasen Stickstoff sich daraus entwickeln. Gesättigt und abgedampft giebt sie eine grosse Menge Salmiak. Es folgt daraus, dass durch das Chlor das Wasser zersetzt wird, das Proteïn sich mit der chlorigen Säure verbindet und Chlorwasserstoffsäure abscheidet, welche in der Flüssigkeit bleibt.

Ausser dem Salmiak findet man in dem Rückstand, nach der Verdampfung des Wassers, Salze, welche mit dem Protein in dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Faserstoff u. s. w. verbunden gewesen waren. Aber es befindet sich noch eine aus

bstanz in sehr geringer Menge darin, welche in kaltem Alhol unlöslich ist und als ein dunkelbraunes Pulver erscheint.

Wenn man die Flüssigkeit, welche man von den Flocken r proteïnchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide sättigt und r Auflösung abdampft, so erhält man eine braun gefärbte ssigkeit, in der sich eine sehr grosse Menge Chlorcalcium findet und eine sehr kleine Menge der braunen, in Alkohol löslichen Substanz, welche ungefähr $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{60}$ des chlorigen derschlags nur beträgt und ohne Zweifel durch eine kleine ge proteïnchloriger Säure gebildet worden ist, welche nicht llig unlöslich ist. Sie besitzt die Eigenschaften des Humin's.

Man kann also annehmen, dass durch die Einwirkung des lors auf das Eiweiss das Proteïn nicht zersetzt wird, wohl er das Wasser, dass sich Chlorwasserstoffsäure und chlorige ure bildet, welche letztere sich mit dem Proteïn in constantem rhältnisse vereinigt.

Die getrocknete proteïnchlorige Säure erscheint in Form es strohgelben Pulvers, welches sich, wie Proteïnschwefelure, fettig anfühlt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether d fast völlig unlöslich in Wasser. Sie löst sich, ohne sich zu fär-n, in concentrirter Schwefelsäure. Fügt man Wasser hinzu, so llen weisse Flocken nieder, wie bei dem Proteïn selbst, aber e neue Verbindung ist nicht fest, wie die Proteïnschwefelsäure. Salpetersäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nach igen Tagen auf und verwandelt sie nicht in Xanthoproteïnure. Die Theilchen, welche am meisten der auflösenden Kraft r Salpetersäure widerstehen, bleiben völlig weiss. Die Chlorwasrstoffsäure verwandelt sie in der Kälte nicht in Huminsäure, wie bei dem Proteïn der Fall ist. Nach einigen Tagen wird sie nn zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst.

In Barytwasser ist die proteïnchlorige Säure auflöslich. Wenn man sie in der Kälte mit einander vermischt und einen Strom Kohlensäure hindurchstreichen lässt, die Flüssigkeit erhitzt und ltrirt, so geht sie farblos durch das Filter und lässt beim Abampfen einen Rückstand, welcher eine organische Substanz, ryt und Chlor enthält. Die barythaltige Auflösung wird rch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd in Flocken erschlagen, eben so durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol, ge dieser Niederschläge habe ich untersucht.

Die proteïnchlorige Säure ist unter Entwickelung v lem Stickstoff in Ammoniak auflöslich. Die ammoniak Auflösung giebt abgedampft bis zur Trockne einen Rü welcher in heissem Wasser auflöslich ist; Alkohol schl dieser Auflösung eine neue organische Substanz nieder rend Salmiak in der Auflösung bleibt. Der gebildete schlag ist auflöslich in Wasser und wird aus diesem Alkohol nur in der Siedhitze gefällt. Der flockige, au Weise gebildete Niederschlag wurde filtrirt, mit Alkoh waschen und bei 130° getrocknet. Er stellt das Oxy-Prot

Oxy-Proteïn.

Dieser Körper erscheint in Gestalt eines gelben Um ihn von dem Salmiak, der ihm anhängt, zu befreien, delt man ihn mehrmals mit kochendem Alkohol, in w der neue Körper zwar nicht gänzlich, aber doch fast lich ist.

Obgleich aller Salmiak abgeschieden werden kann, es doch unmöglich ihn vollständig von einer kleinen Chlor zu befreien. Bei 130° getrocknet, gab das auf benem Wege bereitete Product folgende Resultate:

1) 0,281 gaben mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpet gekocht 0,006 Chlorsilber; diess beträgt ½ p.C.
0,274 gaben 0,510 Kohlensäure, 0,163 Wasser.
0,490 gaben 73,5 CC M bei 22° und 757 Mm., 9 vor d. V
136,5 „ „ 19°, 75 u. 757 „ 2 n.d. V

2) 0,517 gaben 0,019 Chlorsilber.
0,237 gaben 0,504 Kohlensäure, 0,166 Wasser.

3) 0,406 einer dritten Bereitung gaben 0,014 Chlorsilber.
0,295 gaben 0,536 Kohlensäure, 0,181 Wasser.

4) 0,312 einer vierten Bereitung gaben 0,009 Chlorsilber.
0,329 gaben 0,599 Kohlensäure, 0,190 Wasser.
0,636 gaben 66,5 CC M bei 21° 75 und 769 Mm. v. d. V
146 „ „ 21 5 und 768, 9 n.d. V

5) 0,108 derselben Substanz, welche aus Käsestoff bereitet gaben 0,004 Chlorsilber.
0,240 gaben 0,442 Kohlensäure, 0,146 Wasser.

Daraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berech.
Kohlenstoff	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
Wasserstoff	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
Stickstoff	15,37			14,87		10	14,90
Sauerstoff	26,56			28,36		16	26,93.

Diese Resultate, welche mit Substanzen von 5 verschiedenen Bereitungen aus Käsestoff und Eiweiss erhalten worden sind, können nicht anders als durch folgende Formel dargestellt werden: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$. Es ist also ein Hydrat folgenden Körpers: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + O_3$. Die proteïnchlorige Säure hat also durch das Ammoniak das Chlor verloren, er nicht den Sauerstoff der chlorigen Säure; dieser hat sich vielmehr mit dem Proteïn vereinigt, um einen neuen Körper zu bilden. Die Differenzen, welche zwischen dem Resultat der Analyse und der Berechnung stattfinden, rühren von einer kleinen Quantität Chlor her, welche sich noch darin befindet. Die Quantität ist nicht so gross, dass man annehmen könnte, es wäre als eine stabile Verbindung darin enthalten, gewöhnlich überstieg sie nicht $\frac{1}{2}$ p.C. Diese Menge indessen reicht hin, um die Differenz hervorzubringen, welche die Formel ergiebt. Man kann nicht entscheiden, in welcher Gestalt diese kleine Menge Chlor darin enthalten ist; wahrscheinlich ist es, dass der Phosphor oder der Schwefel, die mit dem Proteïn des Eiweisses verbunden sind, mit dem Chlor eine neue chlorige Verbindung erzeugt haben, welche der proteïnchlorigen Säure beigemischt ist und weder durch Ammoniak zersetzt, noch durch Alkohol aufgelöst werden.

Das Oxy-Proteïn erscheint in der Gestalt einer zerreiblichen Masse, leicht in Pulver zu verwandeln, von bernsteingelber Farbe, schwerer als Wasser, darin auflöslich, fast unlöslich in Alkohol, gänzlich in Aether. Schwache Schwefelsäure löst es in der Siedehitze auf, starke Chlorwasserstoffsäure löst es gleichfalls und färbt es in der Wärme braun. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen und färbt es nicht. Salpetersäure entwickelt in der Wärme Gasarten und verwandelt die Säure in Xantho-Proteïnsäure. Kali, Natron, Ammoniak und Aetzbaryt lösen sie auf. Die wässrige Lösung wird nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen; Schwefelsäure fällt sie weiss, aber der gebildete Niederschlag löst sich in der Siedehitze wie-

. Barytsalz.

39 gaben 0,793 $\ddot{C}$ und 0,247 $\dot{H}$.

57 gaben 0,053 kohlensaure Baryterde = 11,51 p.C. $\dot{Ba}$.

70 einer andern Bereitung gaben 0,601 $\ddot{C}$ u. 0,188 $\dot{H}$.

24 gaben 0,05 Chlorsilber oder 1,70 Chlor und
0,131 schwefelsaure Baryterde = 11,88 $\dot{Ba}$.

	I.	II.
Kohlenstoff	46,54	44,91
Wasserstoff	5,85	5,65
Stickstoff		
Sauerstoff		
Ba. O.	11,51	11,88
Cl.		1,70.

I. Kupfersalz.

30 gaben 0,584 $\ddot{C}$ und 0,188 $\dot{H}$.

72 gaben 0,054 Chlorsilber und 0,268 Kupferoxyd.

12 einer andern Bereitung gaben 0,556 $\ddot{C}$ und 0,173 $\dot{H}$.

31 gaben 0,007 Kupferoxyd.

	I.	II.
Kohlenstoff	48,94	49,28
Wasserstoff	6,33	6,16
Stickstoff		
Sauerstoff		
Chlor	1,73	
Kupferoxyd	3,48	3,87.

II. Eisensalz.

06 gaben 0,532 $\ddot{C}$ und 0,271 $\dot{H}$.

35 gaben 0,031 Chlorsilber und 0,103 Eisenoxyd.

	Gefunden.
Kohlenstoff	48,07
Wasserstoff	6,21
Stickstoff	
Sauerstoff	
Chlor	1,76
Eisenoxyd	2,37.

Alle diese Körper verdienen eine genaue Untersuchung. enntniss über das Oxy-Proteïn scheint mir von grosser igkeit zu sein.

II. *Einwirkung des Chlors auf das Blutroth.*

Die Herren Engelhart und H. Rose haben vor eini Jahren*) interessante Versuche mitgetheilt über die Art u Weise das Eisen aus dem Blutrothe abzuscheiden. Diese Ve suche konnten indessen zu jener Zeit nicht erschöpfend s da man keine hinreichende Kenntniss von dem Blutrothe seinem reinen Zustande besass. Die schöne Entdeckung d Herrn Lecanu hat die Lösung dieser Frage sehr erleichtert

Wenn man einen Strom von Chlorgas durch ein Gemen von Blutroth und Wasser streichen lässt, so entfärbt sich d Farbstoff augenblicklich, und an der Stelle der röthlich-schwa zen Flocken des Blutrothes sieht man weisse Flocken ersch nen. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beend wenn das Blutroth rein war. Man kann die weissen Flock durch Filtration und Auswaschen mit Wasser abscheiden. stellen eine Verbindung dar, der organischen Elemente d Blutrothes mit chloriger Säure; die Substanz hat indessen a Eisen verloren, welches sich durch die gebildete Chlorwasse stoffsäure in dem Wasser aufgelöst hat. Die von den Flock abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, abgedampft giebt sie ei Rückstand, welcher sehr viel Chlorwasserstoffsäure ausha und, bis zur Trockne eingedampft, viel Feuchtigkeit aus d Luft anzieht. Die Quantität dieses Rückstandes ist in Vergle mit den Flocken ausserordentlich gering. Er enthält erst das Eisen als Chlorid, ausserdem eine kleine Quantität orga scher Substanz, welche nur aus den Flocken bestehen kann, we che, wie mir ein späterer Versuch zeigte, in der Chlorwas stoffsäure nicht vollständig unauflöslich sind. Uebrigens beträgt Quantität der gelösten Substanz ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von der der Flock

Werden die Flocken bei 100° getrocknet, so stossen immer einen Geruch nach chloriger Säure aus, und namentl wenn sie höher erhitzt werden. Nach der Verbrennung ge sie keine wägbare Quantität von Eisenoxyd, man bemerkt dessen Spuren davon, vorzüglich wenn man die Flocken m gut ausgewaschen hat, oder wenn man das Blutroth vor Behandlung mit Chlor in dem Wasser nicht gut zertheilt h 0,100 der neuen chlorigen Verbindung hinterliessen nach

*) Berzelius, Jahresbericht 1827 S. 225 und 1828 S. 201.

erbrennung einen Rückstand, welcher auf einer sehr empfindlichen Wage nicht gewogen werden konnte. Die neue Substanz gab folgende Resultate:

0,312 bei 140° getrocknet gaben 0,428 $\ddot{C}$u. 0,090 $\dot{H}$.
0,179 „ 100° „ „ 0,212 Chlorsilber *).
0,251 „ 100° „ „ 0,339 $\ddot{C}$u. 0,068 $\dot{H}$.
0,161 „ 100° „ „ 0,192 Chlorsilber.

Kohlensäure und Stickstoff standen in dem Verhältniss wie 1 zu 15 oder 44 zu 3 dem Volumen nach. Daraus folgt:

	bei 140°	bei 100°	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,93	37,34	44	36,46
Wasserstoff	3,20	3,01	44	2,98
Stickstoff		5,89	6	5,76
Sauerstoff		24,34	24	26,02
Chlor bei 100°	29,16	29,42	12	28,78

$= C_{44}\ H_{44}\ N_6\ O_6 + 6\ (Cl_2\ O_3)$ oder aus 1 At. der organischen Elemente des Blutrothes und aus 6 At. chloriger Säure.

Der Unterschied zwischen der Berechnung und den Resultaten des Versuches ist ganz dem Sinne der bekannten Analysen gemäss. Nach diesen Thatsachen hat also das Blutroth das Eisen verloren und dieselbe Menge von chloriger Säure aufgenommen, wie das trockne Blutroth trocknes Chlor absorbirt. Es folgt ausserdem daraus, dass sich das Eisen in dem Blutroth im metallischen Zustande befindet, und dass ein Atom desselben durch 12 Atome chloriger Säure ersetzt werden kann.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie erscheint in Gestalt eines leichten strohgelben Pulvers, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist und auch vom Aether aufgelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls auf und entwickelt daraus eine grosse Quan-

*) Um kein Chlor zu verlieren, muss man folgende Regeln beachten: man löst die Substanz in Ammoniak auf; nach der vollständigen Auflösung fügt man salpetersaures Silberoxyd und sodann Salpetersäure hinzu. Man verdampft Alles bis zur Trockenheit, entfernt das salpetersaure Ammoniak und behandelt den Rückstand mit starker Salpetersäure, mengt ihn mit Wasser und sammelt das Chlorsilber. Die Verbrennung der Substanz wurde mit Kupferoxyd ausgeführt, welchem eine grosse Quantität Bleioxyd beigemischt war, um alles Chlor zurückzuhalten.

n die Resultate mit grösserer Sicherheit festzustellen, welche h früher erhalten hatte. Die bis zur Trockne verdampfte bstanz entwickelte bei 100° Ammoniak; die schöne rothe rbe verschwindet und wird orange wie die Xantho-Proteïnure selbst; gut getrocknet in einem trocknen Luftstrome von 0° erhielt ich folgende Resultate:

0,326 gaben 0,618 $\ddot{C}$ und 0,198 $\dot{H}$.
0,530 „ 77 CCM bei 17° und 771,6Mm. v. d. Versuch,
142 „ „ 21° und 771,5 - n. d. Versuch.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,40	34	52,83
Wasserstoff	6,75	50	6,34
Stickstoff	14,37	8	14,40
Sauerstoff	26,48	13	26,43.

Diess ist also $C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + H_2\ O$. Das Ammoak ist also ausgetrieben und hat die Säure als Hydrat zuckgelassen. Es scheint daher, dass das Ammoniak und das dere Atom Wasser, welches man in der freien Säure findet, trocknen Luftstrome bei 140° ausgetrieben werden. In jem Fall ist es nöthig, die Substanz sehr lange zu trocknen, alles Ammoniak daraus zu entfernen.

Man sieht aus den angeführten Thatsachen, dass die früren Angaben durch die jetzigen bestätigt werden, welche einem neuen Producte erhalten worden sind. Die angegene Zusammensetzung dieses Körpers wurde bestätigt durch Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf denselben. sserdem folgt daraus noch, dass die Xantho-Proteïnsäure klich einen Platz unter den ganz bestimmten animalischen offen verdiene.

Indem man einen Chlorstrom durch die ammoniakalische flösung der Säure leitet, so wird die rothe Flüssigkeit nach d nach entfärbt. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken lche abfiltrirt und getrocknet citronengelb erscheinen. Bei 00° behielten sie dieselbe Farbe. Es ist eine Verbindung der asserhaltigen gelben Säure mit chloriger Säure.

0,257 gaben 0,458 $\ddot{C}$ und 0,147 $\dot{H}$.
0,325 „ 0,045 Chlorsilber.

was von einer theilweisen Gährung herzurühren schien, da ihre Bitterkeit war völlig zerstört.

Aetzkali scheint noch wirksamer zu sein, zum Ausziehen des bittern Stoffes, als einfach-kohlensaures Kali, indem von dem ersteren eine geringe Menge erforderlich ist. Ich bediente daher im Allgemeinen folgendes Verfahren angewendet.

Ich nahm 4 Pfund einfach-kohlensaures Kali (Pottasche) und 4 Pfund frisch gebrannten Kalk. Ich liess den Kalk zerfallen, indem ich etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser darauf spritzte, und brachte ihn mit dem kohlensauren Kali in eine grosse Flasche, zugleich mit 4 oder 5 Gallonen Wasser. Ich verkorkte die Flasche fest und schüttelte sie mehrmals innerhalb vier und zwanzig Stunden, goss darauf die klare Flüssigkeit ab und brachte sie auf 112 Pfund isländisches Moos. Hierauf goss ich wieder Wasser in die Flasche und schüttelte sie, um das ganze darin zurückgebliebene Alkali zu erhalten und brachte auch dieses Wasser auf das isländische Moos, und ausserdem noch mehr Wasser, so dass das Moos ganz damit bedeckt wurde. Das Einweichen des Mooses muss ungefähr vierzehn Tage dauern, die Zeit aber kann je nach den Umständen länger oder kürzer sein, und seine Beschaffenheit kann man erkennen, wenn man ein kleines Stück aus dem Gefässe nimmt, es wäscht und es eine Minute oder noch länger kaut. Das Moos durch Pressen von seiner Feuchtigkeit zu befreien ist nachtheilig, da ein Theil der stärkehaltigen Substanz dadurch ausgepresst wird. Man darf daher das Wasser blos davon ablaufen lassen, ehe man es trocknet. Man darf nur eine so geringe Menge Wasser als möglich zum Auflösen des Kali's anwenden, denn eine starke Auflösung zieht den bittern Stoff besser aus als eine schwache. Es ist daher vortheilhaft, das Moos in kleine Stücke zu zertheilen, da es in dieser Gestalt weniger Raum einnimmt. Die angemessenste Menge von kohlensaurem Kali beträgt 1 Theil auf 28 Theile isländisches Moos. Wünscht man aber eine schnellere Wirkung, so muss man noch mehr von dem Alkali nehmen.

Auch Kalk kann zum Ausziehen des bittern Stoffes gebraucht werden. Wird isländisches Moos mit ungefähr dem fünften oder sechsten Theile seines Gewichtes gebranntem Kalk eingeweicht, die erforderliche Menge Wasser zugesetzt, um

Die Zeit jedoch, welche er zur Einweichung bestimmt, heint nicht hinreichend zu sein, um den ganzen bittern Stoff ıszuziehen, und um diess selbst mit dieser Menge Kali zu erichen, sind zwei oder drei Tage erforderlich. Nach Berzeus besteht das isländische Moos in 100 Theilen aus folgenden abstanzen:

Chlorophyll	1,6
Bitterer Stoff	3,0 *)
Nicht krystallisirbarer Zucker	3,6
Gummi	3,7
Apothem	7,0
Stärke	44,6
Doppelt- lichensaures Kali und doppelt- lichensaurer Kalk u. s. w.	1,9
Stärkemehlartige Faser	36,2.

Nach dieser Zusammensetzung des Mooses ist es wahrheinlich, dass die alkalische Auflösung den Zucker, das Gummi ıd einen Theil des Extractivstoffes aufnimmt, die Stärke aber ıd die stärkemehlartige Faser, welche ungefähr 81 Procent ısmachen, nicht auflösen.

Es erhellt daher, dass ein längeres Einweichen des Mooıs in der Kalilösung keine viel grössere Auflösung der löslıen Substanzen bewirkt, als ein kürzeres; denn wenn der bitre Stoff völlig ausgezogen ist, so ist es mehr als wahrscheinch, dass der Zucker und das Gummi, da beide in wässerigen lüssigkeiten sehr leicht löslich sind, auch aufgenommen werın. Und wirklich schien die alkalische Flüssigkeit, als sie ıch vierzehntägigem Einweichen abgedampft wurde, sehr weg feste Substanz zu enthalten.

Jedoch fand ich bei einem Versuche, dass die durch einch- kohlensaures Kali bewirkte Auflösung gallertartig wurde,

---

*) Herberger hat kürzlich den bittern Stoff ganz rein erhalten, ıd nannte ihn *Cetrarin*. Nach diesem Chemiker ist er weiss wie agnesia. Er war aber nicht im Stande ihn in Krystallform herzuellen. Er hat keinen Geruch, aber einen stark bittern Geschmack. kalische Lösungen lösen ihn sehr leicht auf, aber diese Verbinngen haben ein starkes Bestreben, sich in ulminsaure Salze umzuındeln.

Getreideart zu mengen. Denn bei diesem Verfahren die ganze stärkemehlartige Faser zurückgehalten werden obwohl in Wasser unlöslich, doch viel Nahrungsstoff ent

Die Wirkung von Chlorkalk auf isländisches Moos ist beträchtlich. Er entzieht ihm den Moosgeruch und macht nach der angewandten Menge Chlorkalk und der zur Auf des letzteren gebrauchten Wassermenge mehr oder w weiss. Denn dieselbe Menge dieses Agens, in einer k Menge Wasser aufgelöst, hat eine stärkere Wirkung, als sie in einer grössern Menge aufgelöst wird. Folgendes fahren wurde mit Chlorkalk angewendet:

Man nimmt 100 Theile isländisches Moos, das in Stücke zertheilt ist und dem zuvor sein bitterer Stoff ent wurde, 12 Theile Chlorkalk und so viel Wasser, als hin das Moos zu bedecken. Der Chlorkalk wird in einem M mit Wasser bis zur Consistenz eines Rahmes zerrieben dann zu dem Moose zugesetzt. Man lässt es einen oder Tage darin weichen und rührt das Ganze häufig um. D wäscht man mit kaltem Wasser und weicht es endlich i Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein. War ein S überschuss angewendet worden, so muss dieser durch no liges Waschen entfernt werden. Isländisches Moos mit Menge Chlorkalk behandelt, wird ziemlich weiss und bilde farblose und fast geruchlose Gallerte, wenn es mit Wasse kocht wird. Eine geringere Menge Chlorkalk wird jedo Allgemeinen dem Zwecke entsprechen, 4 Theile desselb 100 Theile isländisches Moos. Eine ähnliche Wirkung er der Chlorkalk auf Caragaheen oder irländisches Moos (*A crispus*), es bewirkt aber mehr die Zerstörung seines Ge als das Bleichen desselben.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* bemerkt hierüber:

Zwei Verfahrungsarten werden von Dr. Davidson em len; bei der einen wird Kalkauflösung, bei der andern Kalk gewendet. Nach beiden Verfahrungsarten wurden Ver angestellt, und sie gelangen auch, indem der bittere Gesc

beinahe, wo nicht ganz, dem isländischen Moose entzogen wurde. Nach Entfernung des bittern Geschmackes wurde das Bleichen angewendet, und die Farbe wurde, wenn auch nicht gänzlich, doch in bedeutendem Grade zerstört.

XLVI.

Ueber Krapp, die Benutzung des Krapproths zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze.

Von

Dr. GRAEGER in Mühlhausen.

Der Güte meines ehemaligen Collegen, des Hrn. Weiss hier, verdanke ich einige Mittheilungen, den Krapp betreffend, die mir einer weiteren Verbreitung werth scheinen.

Es ist wohl allgemein bekannt, dass die im Handel vorkommenden Krappsorten, der Nüance und der Menge ihres Farbstoffes nach, oft mehr oder weniger von einander abweichen. Diese Verschiedenheiten scheinen einestheils abhängig vom Boden, in welchem der Krapp erzogen ist, anderntheils aber auch davon, ob in der Krappsorte mehr die holzigen oder die faserigen Theile der Wurzeln vorherrschen. Diese Verschiedenheiten sind jedoch von geringem Einflusse auf die technische Bearbeitung des Krapps. Nicht so verhält sich dieses, wenn der Krapp durch Zusatz der Beizmittel Abweichungen zeigt. Es kommt alsdann Alles darauf an, wenn man den Krapp mit dem grössten Nutzen behandeln will, die Natur dieser Beizmittel zu kennen und hiernach sein Verfahren zur Ausziehung des Krapps einzurichten. Kann man die Natur der Beize nicht prüfen und darnach seine Methode bestimmen, so ist das Gelingen dem Zufalle unterworfen, und Klagen über verdorbene Krappflotten werden hiervon die Folgen sein. Hr. Weiss hat sich also schon dadurch, auf die Nothwendigkeit der Prüfung der angewandten Beizmittel aufmerksam gemacht zu haben, um die Krappfärberei ein grosses Verdienst erworben. Im Verlaufe seiner Versuche ist Hr. Weiss auch auf die Vermuthung gekommen, es enthalte die Wurzel der *Rubia tinctorum* nur *einen* rothen Farbstoff, und aus seinen mir hierüber gemachten Mittheilungen

scheint mir hervorzugehen, dass die verschiedenen rothen Farbstoffe dieser Wurzel nur verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals sind. Hier muss ich es sehr bedauern, nicht Mehreres mittheilen zu können; Hr. Weiss durfte aus andern Gründen auch mir hierüber keine genaueren Angaben machen; denn sein Verfahren (welches er geheim hält), scheint gerade darauf zu beruhen, dass er das Radical dieses rothen Farbstoffes auf derjenigen Stufe der Oxydation zu erhalten weiss, wo es in den geeigneten Mitteln am auflöslichsten ist.

Nach der Methode des Hrn. Weiss wird das Krapproth in Breiform erhalten, und Hr. Weiss hat versucht, dasselbe in diesem Zustande zum Tafeldrucke anzuwenden. Die Manipulation des Bedruckens ist Hrn. Weiss noch nicht recht geläufig; er hat deshalb einige Färber zu gleichen Versuchen veranlasst, aus denen sich ergiebt, dass diese Art der Anwendung für den Tafeldruck von der grössten Wichtigkeit zu werden verspricht, sowohl was Dauerhaftigkeit der Farbe, als Schnelligkeit des Färbens anlangt. Das von Hrn. Weiss hierbei befolgte Verfahren ist dieses.

Die gebeizten Zeuge werden mit Krapproth bedruckt, 24 Stunden lang getrocknet, dann in einem verschlossenen Raume eine Stunde der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, hierauf vollkommen wieder getrocknet und endlich ausgespült.

Nach der Art der Beize, welche man den Zeugen gegeben hat, ist, wie nicht anders zu erwarten, die Farbe des Druckes verschieden. Hr. Weiss hat hierüber viele Versuche, doch grösstentheils nur mit Salzmischungen angestellt. Hierbei hat es sich noch ergeben, dass nicht immer concentrirte Laugen zum Beizen nothwendig, dass sie dagegen in vielen Fällen nachtheilig sind. Folgende Combinationen von Salzen sind zum Beizen der Zeuge für den Druck geprüft worden *):

No. 1—6 incl. geben Ziegel- bis Zinnoberroth,
— 7 Violett, No. 8 Orange,
— 9—16 Rothviolett oder Violettroth,
— 17 Gelb.

---

*) Der Hr. Verf. hat die Güte gehabt, seiner Abhandlung Muster der nach den folgenden Angaben bedruckten Zeuge beizulegen, deren Farben sehr ausgezeichnet sind. D. Red.

Die Verhältnisse sind für 2 Pfd. Wasser berechnet.

1) 30 Gran Alaun und 5 Gran Zinnchlorür.

2) 30 — — — 5 — arsensaures Kali.

3) 30 — — — 5 — Salmiak.

4) 1 Loth essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 33 Gr. Alaun).

5) 110 Gran — — und 5 Gr. Oxalsäure.

6) 2 Unzen — — (= ½ Unze Alaun) u. [illegible] Gran Bleizucker.

7) 60 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 12½ Gran [illegible]un) mit 60 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul.

8) 120 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit mit 60 Gran [illegible]nchlorür.

9) 40 Gran kohlensaures Kali.

10) 40 — essigsaure Thonerdeflüssigkeit.

11) 40 — Brechweinstein.

12) 40 — weinsteinsaures Natron.

13) 40 — — —, 2 Pfd. Kalkwasser.

14) 80 — Salpetersäure, 2 Pfd. Kalkwasser.

15) 40 — Bleizucker.

16) 40 — doppelt-kohlensaures Natron.

17) Zinnchlorür mit Wasser; hier ist das Verhältniss nicht [illegible]egeben.

Wenn man eine durch diese Beizen erhaltene Farbenmu[illegible]tafel betrachtet, so scheint es fast, als hänge der Erfolg [illegible]ohl von der Concentration der Lauge, als auch von der [illegible]ur des Beizmittels ab.

Es gaben z. B. 40 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit und [illegible] Pfd. Wasser Violettroth

und 40 Gran Bleizucker u. 2 Pfd. Wasser Dunkelviolett.

Dagegen gaben 2 Unzen essigsaure Thonerdeflüssigkeit und [illegible] Gran Bleizucker mit 2 Pfd. Wasser ein feuriges Ziegel-[illegible]noberroth.

Grossen Gewinn kann man sich noch versprechen, wenn [illegible] Einwirkung eines jeden Salzes für sich untersucht wird.

Uebrigens sind mir noch keine ähnlichen Versuche, wie die [illegible]stehenden, bekannt geworden, und es dürfte deren weiterer [illegible]rfolg zu den wichtigsten Entdeckungen für die praktische [illegible]berei führen.

XLVII.

Ueber die Auflöslichkeit des Silbers in schwefelsaurem Eisenoxyd.

Von

A. VOGEL in München.

Hr. Dr. Gustav Wetzlar in Hanau hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auflöst und dass eine um so grössere Menge Silber aufgelöst wird, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalze enthalten ist *).

Auch hat Wetzlar wahrgenommen, dass Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden wird, was mit der bis dahin angenommenen Theorie im Widerspruche steht.

Um über das Verhalten des metallischen Silbers zur Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds nähere Aufschlüsse zu erlangen, hielt ich es für nicht ganz uninteressant, über diesen Gegenstand noch einige Versuche anzustellen.

In eine verdünnte kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd brachte ich ein polirtes Stück reinen gewalzten Silbers. Das Metall wurde sogleich angegriffen und bedeckte sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge. So wie die farblose Eisenauflösung mit dem Silber in's Kochen kam, nahm sie eine gelbe Farbe an und wurde durch das Erkalten wieder farblos. Ich überzeugte mich indessen, dass das Silber nicht die Veranlassung zu diesem Farbenwechsel war; denn als ich eine farblose Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ohne Zusatz von Silber bis zum Kochen erwärmte, wurde sie ebenfalls röthlich-gelb und behielt diese gelbe Färbung während des Kochens, ohne dass ich einen veränderten Oxydationszustand in derselben wahrnehmen konnte, und beim Abkühlen wurde sie wieder farblos, was ja auch mit mehreren gefärbten Metalloxyden der Fall ist, welche bei höheren Temperaturen andere Nüancen annehmen, ohne dadurch eine merkliche Veränderung zu erleiden.

---

*) S. Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik. 18[illegible] Bd. II. S. 94.

Nachdem das Kochen der oben angegebenen Eisenauflösung etwa ½ Stunde fortgesetzt war und das schwarz gewordene Stück Silber keine weitere Veränderung mehr zu erleiden schien, zog ich es zurück und brachte es in eine neue kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, in welcher es sich bei fortgesetztem Kochen nach einiger Zeit gänzlich auflöste. Aus der Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein weiss-gelbliches Pulver ab, worauf wir später zurückkommen werden.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wurde durch Kali, so wie durch Ammoniak, braunschwarz niedergeschlagen; Salzsäure bewirkte einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber gänzlich auflöslich war und sich wie Chlorsilber verhielt. Kaliumeisencyanid, welches die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht fällte, brachte nun in derselben, nachdem sie mit Silber gekocht war und Silber aufgelöst enthielt, einen blauen Niederschlag hervor, indem sich dadurch etwas Eisenoxydul gebildet hatte.

Die mit einem Ueberschusse von Silber bis zur Trockne abgerauchte Flüssigkeit, der Rückstand in Wasser gekocht und noch kochend filtrirt, setzt nach 24 Stunden weisse Krystalle von schwefelsaurem Silberoxyd und metallisches Silber ab.

Die davon abgegossene, beinahe farblose Flüssigkeit wurde vom Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelblausäure blutroth, und Salzsäure brachte darin einen bedeutenden weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass schwefelsaures Silber hier mit schwefelsaurem Eisenoxydul und mit schwefelsaurem Eisenoxyd in einer Flüssigkeit zusammen bestehen könne, ohne von ersterem eine Zersetzung zu erleiden.

Keine dieser Erscheinungen wird wahrgenommen, wenn man Silber in eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt. Das Silber wird nämlich davon nicht angegriffen und die Flüssigkeit verändert ihre Farbe nicht.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, welches ich zu den bezeichneten Versuchen angewendet hatte, war entstanden aus der Behandlung des grünen Vitriols mit Salpetersäure, was in mir die Besorgniss erregte, dass eine geringe Menge Salpetersäure zurückgeblieben sei, wodurch die Oxydation und Auflö-

Reducirt man die gefundenen Gewichtsmengen der K erde und Thonerde auf ihr Atomenverhältniss, so ergeb zwar immer annähernde Werthe

von 1 At. Kieselerde zu 1 At. Thonerde oder
— 1 — — — 2 — —
— 3 — — — 1 — —
— 1 — — — 1½ — —,

aber nur höchst selten fallen die erhaltenen Atome mit der scheinlichen, den gefundenen Werthen nahe liegenden At formel zusammen, so genau auch die Analyse gearbeit mag. Da nun aber die erhaltene Kieselsäure und Thonerd misch rein sind, so muss in den in der Natur vorkomm Thonarten oft Kieselerde mechanisch beigemengt sein. D könnte man zwar von der Thonerde, aber mit weit gr Unwahrscheinlichkeit, annehmen.

Die Kieselerde ist im wasserfreien Zustande wirkl manchen Thonarten mechanisch beigemengt vorhanden, u findet schon nach dem Glühen mit Kali und Zerlegen mi säure, dass ein Niederschlag eines in genannter Säure rer und eines darin leichter zerlegbaren Silicates (kiesel Kali) vorhanden ist, besonders wenn die Schmelzung mi niger als 3 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali auf 1 Th vorgenommen wurde.

Dieses durch verdünnte Salzsäure schwerer zerlegbar selsaure Kali giebt nach dem Auswaschen, abermaligem G mit Kali und Zerlegen mit Salzsäure reine Kieselerde, Spuren von Thonerde.

Da nun aber in denjenigen Thonarten, in welchen d fundenen Mengen der Kieselerde und Thonerde mit ein chiometrischen Zusammensetzung übereinstimmten, die K erde stets in einem Ueberschusse von Salzsäure sich lös nahm ich an, dass das Kali zuerst auf die im Thon geb Kieselerde und Thonerde reagire, und dass erst bei h Temperatur und grösserer Kalimenge die freie Kieselerd mit dem Kali verbinde. Diese Vermuthung wurde um so scheinlicher, als die erhaltenen Gewichtstheile Kieselerd Thonerde, die in der überschüssigen Salzsäure leicht waren, einer stöchiometrischen Formel ungemein nahe besonders bei Thonarten, welche viel Kieselsäure enthielt

) Theilen 65 Th. Kieselerde mit
-siger Salzsäure lösten, während
elsäure mit Kali als schwerlöslich

en Kieselsäuregehalt der Thonarten,
ien 50—75 p.C. liegt, erhält man
ien derselben auf Salze, und namen-
Glühhitze. Thone, welche nur 50 p.C.
n in hoher Rothgluth aus dem Kochsalze
, während Thone von grösserem Gehalt
alz zersetzen und die Salzsäure grös-

ochsalz geglühten Thonarten lässt sich
die Kieselerde fällen und die Thonerde
r Kieselsäure in dem Thone mag wohl
von Braunstein, Kochsalz und Thon,
des Schmiedeeisens aus Gusseisen in
wird, nicht ohne nützende Wirkung sein.

XLIX.

zur Heliographie.

Von

G. OSANN.

lche sich mit Hervorbringung von Licht-
irfte die Mittheilung eines neuen Ver-
hne Interesse sein. Es besteht in der
sung von ameisensaurem Silberoxyd in
z empfiehlt sich zur Hervorbringung von
adurch, dass sie ausserordentlich leicht
s Lichts zersetzt wird, sondern auch da-
ung in Wasser vollkommen wasserhell
rden kann, um auf Papier übertragen

isensaure Silberoxyd durch Zersetzung
ung von ameisensaurem Baryt mit schwe-

ner *Camera obscura* ist folgende. In

dem Kasten derselben, dem biconvexen Glas gegenüber, auf einem hin- und herschiebbaren horizontalen Brete ein tieales angebracht. An dem horizontalen ist ein Draht befe wodurch dasselbe hin- und hergeschoben werden kann. dem verticalen befindet sich ein Rahmen von Holz, über chen ein Papier gespannt und der vermöge eines zweiten, cher so weit ist, dass er den ersten in sich einschliesst, befe wird. An der vordern Seite der *Camera obscura*, neben biconvexen Glase, ist eine kleine mit einem Schieber verschl bare Oeffnung angebracht. Durch diese Oeffnung sieht während mittelst des Drahtes das Bret genähert oder en wird, um es in den Brennpunct zu bringen. An dem D ist ein verschiebbarer Kork befestigt, mittelst dessen die am Drahte bezeichnet wird, bis zu welcher das Bret bi geschoben werden muss, um den obigen Punct zu finden.

Man bestreicht nun das Papier, auf welchem man die L zeichnung hervorbringen will, mehrmals mittelst eines P mit der Auflösung von ameisensaurem Silberoxyd, lässt s Dunkeln trocknen und bringt dann das Papier, in den Ra eingeklemmt, in die *Camera obscura*.

Die Schnelligkeit, mit welcher Lichtbilder entstehen, von der Temperatur der Lichtstrahlen ab. Bei Temper unter 0° kann man Tage lang warten, bevor sich ein Bi zeugt, hingegen entsteht bei einer Temperatur von ungefä 10° R. ein solches schon in 2 Stunden. Ueber die Wi der Lichtstrahlen im Sommer habe ich noch keine Versuc stellen können, da ich diese Entdeckung erst in diesem V gemacht habe.

Man erhält ein vollkommen deutliches und scharf ge netes Bild. Die von den Lichtstrahlen getroffenen Stelle ben eine hellröthlich-bräunliche Farbe; die beschatteten die Farbe des Papiers.

Nachdem die Lichtstrahlen hinlänglich eingewirkt l nimmt man den Rahmen mit dem Papier heraus und bri in eine Schale mit destillirtem Wasser. Man erwärmt jet Wasser, während man die Schale zudeckt, lässt dann da ablaufen und wiederholt diese Operation einige Male. Die A hierbei ist, das noch nicht zersetzte ameisensaure Silb

auszuwaschen. Man trocknet das Papier und hat nun eine Zeichnung, welche sich nicht mehr verändert.

Bei der niederen Temperatur, welche jetzt wieder eingetreten ist, habe ich meine Versuche unterbrechen müssen. Ich vermuthe, dass man diess Verfahren sehr gut wird anwenden können, um Silhouetten hervorzubringen.

Würzburg, den 21. Febr. 1840.

L.
Ueber das Telluräthyl.

Von

WOEHLER.

(Gött. gel. Anzeigen. 113. St. 1840.)

Der königl. Societät der Wissenschaften ist unter dem 24. Junius von dem Prof. Wöhler eine Notiz über eine von ihm dargestellte Verbindung des Aetherradicals mit Tellur mitgetheilt worden. Die Existenz dieser Verbindung ist besonders in sofern von Interesse, als sich dadurch die merkwürdige Analogie zwischen Schwefel und Tellur auch darin bewährt, dass dieser metallartige Körper, gleich dem Schwefel, als Element in die organische Zusammensetzung eingehen und darin den Sauerstoff vertreten kann. Der neue Körper ist ein Aether, der an der Stelle des Sauerstoffes eine äquivalente Menge Tellur enthält.

Die Bildung des Telluräthyls geschieht sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Aethyloxydbaryt mit Tellurnatrium, deren Auflösungen in Wasser mit einander destillirt werden. Um die leichte Oxydation des letztern an der Luft möglichst zu verhüten, bringt man es in festem Zustande, so wie es durch Glühen von Tellur oder nativem Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle erhalten worden ist, in die bereits im Destillationsgefäss enthaltene und erwärmte Barytsalzlösung. Das Telluräthyl geht, anfänglich unter hohem Aufschäumen des Gemisches, mit Wasser über.

Es ist ein tief gelbrothes Liquidum, ungefähr wie Brom, nur heller; es ist schwerer als Wasser, worin es sich nur unbedeutend auflöst; es besitzt einen sehr starken, höchst wider-

wärtigen, lange haftenden Geruch, der zugleich an den des Schwefeläthyls und den des Tellurwasserstoffgases erinnert. Dabei scheint es in hohem Grade giftig zu sein. Sein Siedepunct ist unter + 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, leuchtenden, blaulich gesäumten, sehr sonderbar aussehenden Flamme und unter Verbreitung eines dicken weissen Dampfes von telluriger Säure. An der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nachher weiss werdenden Rinde und verwandelt sich nach und nach gänzlich in tellurige Säure. Wird es dabei vom directen Sonnenlichte getroffen, so fängt es sogleich an zu rauchen und seine Oxydation geht dann augenscheinlich schneller vor sich, wiewohl, selbst in reinem Sauerstoffgas, nicht so heftig, dass eine freiwillige Entzündung eintritt. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit und unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Mischt man zu dieser Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein schweres farbloses Liquidum in ölartigen Tropfen aus, dessen Natur nicht untersucht ist.

Nach der Aetherformel berechnet, muss das Telluräthyl 68,53 p. C. Tellur enthalten. Die Analyse gab 68,75. Denn 0,560 Gr. Telluräthyl, in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Salzsäure durch längeres Erhitzen vollständig zerstört, gaben durch Reduction mit schwefliger Säure 0,385 metallisches Tellur, im leeren Raume getrocknet. Es ist also das einfache Aethyltelluret = $C_4H_{10}Te$ und bestèht in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	26,14
Wasserstoff	5,33
Tellur	68,53
	100,00.

Das Bitelluretum würde 81 p. C. Tellur enthalten.

LI.

›rläufige Notiz über die Bildung und Darellung des blauen Titanoxyds auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken.

Von

CARL KERSTEN in Freiberg.

(Vom Verf. mitgetheilt aus Poggend. Annalen.)

So vollständig unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung d die Eigenschaften der Titansäure sind, so gering sind sie Bezug auf den blauen Körper, welchen Zinn, Zink und Ei- n in Titanauflösungen erzeugen, und grossentheils reduciren › sich auf blosse Vermuthungen und Annahme von Analogien.

Ich habe über diesen Gegenstand zahlreiche Versuche an- stellt, welche bestätigt haben, dass das Titan noch eine niedgere Oxydationsstufe als die Titansäure bildet, und dass der wähnte, hinsichtlich seiner Zusammensetzung gegenwärtig noch oblematische blaue Körper, den man bisher nur auf dem nasm Wege zu erzeugen vermochte, auch auf mehrfache Weise *f dem trocknen Wege* gebildet und dargestellt werden kann.

Die Bildung und respective Darstellung dieses Körpers fin- t statt:

1) Wenn Zinkdämpfe über weissglühende Titansäure geitet werden. Diese nimmt hierbei eine schmuzig-blaue Farbe ı, verliert diese aber und wird wieder weiss, wenn man ıuerstoffgas in hoher Temperatur darüber leitet.

2) Dadurch, dass man metallisches *Zink* (oder Zinkoxyd it Kohlenpulver gemengt) in einen Porcellantiegel bringt, daslbe mit Titansäure oder titansäurehaltigen Erdensilicaten beckt und den Tiegel sodann gut verschlossen einer mehrstüngen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch werden *lavendelblaue* schmolzene Massen erhalten, welche undurchsichtig sind und ben Zinkoxyd blaues Titanoxyd enthalten.

3) Durch Schmelzung mancher titansäurehaltiger Verbinngen, namentlich titansäurehaltiger Kalk- und Thonerdesilite in Berührung mit *Frisch-* oder *Roheisen*, bei Abschluss r Luft, in Weissglühhitze. Die zuvor farblosen Silicate erheinen hierauf mehr oder weniger blau gefärbt.

4) Durch ähnliche Behandlung der genannten Tita-
haltigen Silicate mit metallischem *Zinn*. Ein kleiner Zu-
Kohlenpulver scheint die Bildung der blauen Gläser zu be-

5) Endlich habe ich, im Gegensatze zu den Beob-
gen anderer Chemiker, gefunden, dass die Titansäure u-
wissen Umständen durch Wasserstoffgas zu blauem Ti-
und zwar von vorzüglich schöner blauer Farbe, reduci-
Trägt man möglichst fein zerriebene Titansäure in ein-
wiegende Menge in einem Porcellan- oder Platintiegel
zenden „sauren" phosphorsauren Natrons, so löst sie sic-
ziemlich leicht bei mässiger Hitze auf, und es resulti-
durchscheinende weisse Salzmasse. — Wird diese Mass-
ner Kugelröhre von strengflüssigem Glase möglichst st-
hitzt und über dieselbe durch Chlorcalcium getrocknete-
serstoffgas geleitet, so nimmt die Masse anfänglich auf de-
fläche eine schöne *lavendelblaue* Farbe an. Digerirt man n-
endigung des Versuches den Inhalt der Kugelröhre mi-
ser, so löst sich das phosphorsaure Salz unter Zurück-
von blauem Titanoxyd, dessen Farbe ausnehmend schön
Dasselbe wurde zwei Monate mit Wasser in Berührung-
sen, ohne dass es hierbei seine blaue Farbe verände-
verlor. Das auf diese Weise dargestellte Titanoxyd ist
Luft beständig, verwandelt sich aber bei dem Glühen u-
tritt der Luft und in Sauerstoffgas in ein weisses Pulve-
ches Titansäure ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird die-
Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* zerleg-
Erwärmen mit dieser Säure verliert sie aber ihre Farbe u-
wandelt sich in Titansäure. Aus der farblosen Auflösu-
diese Säure durch Zink, Zinn und Eisen wiederum zu-
Oxyd reducirt.

6) Wird auf den Boden eines Porcellantiegels ge-
Zink gebracht, dasselbe sodann mit einem Gemenge von-
säure und saurem phosphorsaurem Natron bedeckt, oder-
noch, mit der durch Zusammenschmelzen dieser Substa-
haltenen Salzmasse, und der Tiegel hierauf mehrere-
stark erhitzt, so erhält man blaue, bisweilen violette S-
sen, welche sich, mit Zurücklassung des blauen Körp-
des Antheils Zinkoxyd, welcher sich nicht in dem phosp-
ren Alkali aufgelöst hatte, in Wasser auflösen.

7) Aehnliche Resultate werden erhalten, wenn statt Zink, Zinn oder Eisen angewendet werden.

Nach den beiden letztgenannten Verfahrungsarten bekommt man indessen das blaue Titanoxyd weniger rein und von keiner so schönen blauen Farbe, als durch die Reduction der Titansäure mittelst Wasserstoffgases. — Der Umstand, dass ich in mehreren blauen Eisenhohofenschlacken aus verschiedenen Ländern kleine Mengen Titansäure fand, und dass diese Schlacken einen ähnlichen blauen Farbenton, wie das von mir auf trocknem Wege dargestellte blaue Titanoxyd, zeigten, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht vielleicht die blaue Farbe mancher Hohofenschlacken, statt von Eisenoxydul oder Manganoxyd, wie gegenwärtig angenommen wird, von Titanoxyd herrühren möchte. — Nach den so eben mitgetheilten Thatsachen schien es mir nämlich nicht unwahrscheinlich, dass die Titansäure, welche man sehr häufig in Eisenerzen findet, nachdem sie sich bei dem Hohofenprocesse in den gebildeten Schlacken aufgelöst hat, durch das flüssige Roheisen zu Titanoxyd reducirt werden könne, ähnlich wie *aus einer Auflösung auf nassem Wege* und wie bei einigen der mitgetheilten Versuche. War diese Vermuthung in der Wirklichkeit begründet, so musste man auch aus den wesentlichen Bestandtheilen der Hohofenschlacken mittelst Titansäure auf dem angedeuteten Wege blaue Erdengläser im Kleinen darstellen können! — Die beharrliche Verfolgung dieser Aufgabe führte endlich zu befriedigenden Resultaten. Es gelang, nicht allein durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalkerde, Thonerde, Titansäure und Eisen — sämmtlich chemisch rein — *blaugefärbte* Erdengläser zu erzeugen, welche manchen blauen Hohofenschlacken täuschend ähnlich sind, sondern auch aus den genannten Erden in Verbindung mit Titansäure und *eisenfreiem* Zink oder chemisch reinem Zinn.

Ich trage demnach kein Bedenken, die individuelle Ansicht auszusprechen, *dass das blaufärbende Princip in manchen blauen Eisenhohofenschlacken blaues Titanoxyd sei.*

Eine ausführliche Relation über die Versuche, deren Resultate ich in vorstehender Notiz kurz mittheilte, wird in einem der nächsten Hefte dieses Journals erfolgen, so wie ich über-

haupt beabsichtige, die Ermittelung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Titanoxyds zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen.

Schliesslich sei mir noch die Bemerkung verstattet, dass das blaue Titanoxyd auch in *technischer* Beziehung Beachtung verdient. Ich habe mittelst desselben auf Porcellan blaue Glasuren erzeugt, welche zwar nicht die Lieblichkeit der Kobaltglasuren besitzen, diesen aber unter allen anderen blauen Glasuren am nächsten kommen, überdiess eine ziemliche Dicke zeigen.

Freiberg, im Dec. 1839.

LII.

Ueber die Beryllerde.

Ueber das Verhalten der Beryllerde gegen die Alkalien sind gleichzeitig von C. G. Gmelin und dem Grafen F. Schaffgotsch sehr interessante Beobachtungen gemacht worden.

Reine salzsaure Beryllerde, bemerkt der zuerst genannte Chemiker *), löst sich in einem Ueberschusse von *kalter* kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht einmal nothwendig sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so vollständig aus, dass, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlages entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit, in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst sie sich darin mit grösster Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn

---

*) Poggend. Ann. 1840. No. 5.

nn man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die iltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so ibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschusse einer *sehr ncentrirten* Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung m Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wasseringe gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; filrt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt rkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde ausschieden ist und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit t Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Koen mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbinng mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene ryllerdehydrat leicht auflöst, und dessen man sich gewöhnh zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, t von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausschiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn e grosse Menge einer concentrirten Lösung desselben lange d wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in hlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustande nz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in ustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak unsliche Beryllerde mit grösster Leichtigkeit auf, und wenn sie s dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so sie jetzt sowohl in kaltem kaustischem Kali, als in kohlenurem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässerigen Löng von einfach-kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der iederschlag in einem Ueberschusse des kohlensauren Kali's ieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung gecht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet ch aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit elem Wasser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, ch wenn man eine sehr grosse Wassermenge zugesetzt hatte, e Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfilrten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kaustihes Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali du
chen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwasc
verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft
langsam ab. Vollkommen ausgewaschen, entwickelt
Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas, woraus
giebt, dass sie weder kohlensaure Beryllerde ist, noch
saures Kali in chemischer Verbindung enthält. Wird
lösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen
abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich d
stand beim Erhitzen vollkommen. *In wässrigem kau
Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Koch
geschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf,*
der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Berylle
Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die B
scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in
schem Kali in einer anderen Modification aus, als beim
ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Fal
nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, i
ren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde b
nun folgende sehr einfache Methode dar.

Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit e
ten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der
entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden i
auf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit ei
telstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschie
ryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, di
erde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gew
Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zusta
Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäu
kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so k
sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hie
Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im
erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd
mengt, so scheint das einfachste Mittel, das Eisenoxyd
fernen, auf den ersten Anblick das zu sein, das Gem
einem Ueberschusse von kalter kaustischer Kalilauge zu
deln, wodurch die Thonerde und Beryllerde aufgelöst

Eisenoxyd dagegen unaufgelöst zurückbliebe. Wenn man auch einen sehr grossen Ueberschuss von Kalilauge andet, so scheidet sich das Eisenoxyd nicht rein aus, sondern llerdehaltig; die Flüssigkeit geht sehr schwer durch das er, indem der schleimige Niederschlag die Poren desselben stopft; sie erscheint zwar vollkommen klar, ist jedoch gelb- gefärbt, und es scheidet sich nach einigen Tagen, auch nn sie in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt wird, ch etwas unreines Eisenoxyd aus derselben aus.

Ich bediente mich daher zur Trennung dieser drei Salzen folgender Methode. Die salzsaure Auflösung derselben rd mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das sgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei iterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die ssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine ertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene einhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde er auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhalge Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher sich im geglühten Zustande zwar langsam, aber vollständig iflöst, der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen grösstenteils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten alilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eienthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein ewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man s Gewicht der reinen Beryllerde.

Die Beobachtungen des Hrn. Grafen Schaffgotsch, *Pogg. nn. 1840. No. 5,* bestätigen das Vorstehende.

LIII.

Preisaufgaben.

1) Physiologische Preise.

In Bezug auf die am 28. Mai 1838 aufgegebenen und im 01sten Stücke der *Göttinger gelehrten Anzeigen* desselben Jahes veröffentlichten *Preisaufgaben* machen die Unterzeichneten ekannt:

Dass eine Beantwortung der ersten Aufgabe

„eine auf genaue und quantitative Versuche begründete forschung

a) der zuerst von Eberle beobachteten, auflösenden chymificirenden Wirkung, welche die Schleimhaut des Ma bei Gegenwart einer Säure auf die Nahrungsmittel ausübt;

b) der Wirkungsweise des Lab bei der Gerinnung der Mil nicht eingegangen ist, und dieselbe daher mit der Bestimm von Neuem aufgegeben wird, dass spätestens am 1. März 1 die Beantwortungen derselben eingegangen sein müssen;

dass dagegen der mit dem Motto „*Dies diem docet*“ zeichneten Beantwortung der zweiten Preisaufgabe

„ob die sogenannten unorganischen Elemente auch dann den Pflanzen sich finden, wenn sie denselben von aussen nicht d geboten werden, und ob jene Elemente so wesentliche Besta theile des vegetabilischen Organismus sind, dass dieser sie seiner vollständigen Ausbildung durchaus bedarf?“

der Preis zuerkannt werden soll, sobald der Verfasser s werthvolle Arbeit vervollständigt haben wird:

1) durch eine genaue chemische Analyse des von ihm den angestellten Versuchen angewandten, mit Säuren behan ten Sandes;

2) durch die Untersuchung der Einwirkung, welche *l gere* Zeit hindurch angewandtes kohlensäurehaltiges Wasser solchen Silicate enthaltenden Sand etwa ausübt, und

3) durch die Ausmittelung des Einflusses, den etwa Substanz der Gefässe, in denen die analysirten Pflanzen er gen wurden, auf den Gehalt derselben an unorganischen I menten gehabt haben, was am füglichsten auf die Weise wi geschehen können, dass der Verfasser noch mit wenigstens *ner* schnellwachsenden Pflanze (z. B. mit Buchweizen Kresse) vergleichende Versuche in Blumentöpfen von der her benutzten Art und in Glasgefässen anstellte.

Auch wünscht man, dass der Verfasser die Beantwor der ersten Abtheilung der Preisfrage bestimmter hervorhöbe, erwartet, dass derselbe eine Probe des zu den Versuchen nutzten Sandes, so wie von den nachträglich noch zu anal renden Pflanzen einschicke.

Zugleich haben die Unterzeichneten anzuzeigen, dass

he Freund der Wissenschaft, von welchem die Preise für die ung der obigen Aufgaben ausgesetzt sind, wiederum zwei eise, jeden von 30 Pistolen, bestimmt hat:

1) Für eine gründliche physiologisch-chemische Untersu-ng der Natur des *Chlorophylls*, mit besonderer Berücksich-ung der Elementarzusammensetzung seiner Bestandtheile, und jenigen Folgerungen, welche daraus hinsichtlich seiner Ent-hung und seiner Veränderungen in den Pflanzen gezogen wer-n können.

2) Für die Lösung der Frage: „Ist der *Milchzucker* aus r Milch verschiedenartiger Thiere identisch, oder giebt es ver-hiedene Arten von Milchzucker?" — Es wird verlangt, dass r Milchzucker wenigstens aus den folgenden sechs Milchar-, nämlich aus Hunde-, Kuh-, Pferde-, Esel-, Ziegen- und auenmilch rein dargestellt, dass von diesen sechs Milchzuk-rproben das Atomgewicht bestimmt und die Elementaranalyse macht, so wie dass in Bezug auf ihre Eigenschaften nament-h auch die Frage entscheidend beantwortet werde, ob und ter welchen Umständen sie gährungsfähig seien und welche oducte sie bei der Gährung liefern.

Die Concurrenzschriften müssen in deutscher, lateinischer er französischer Sprache leserlich geschrieben und mit einem otto, so wie mit einem versiegelten Zettel, welcher aussen t demselben Motto bezeichnet ist, innen aber den Namen, and und Wohnort des Verfassers enthält, vor dem 1. März 842 an einen der Unterzeichneten portofrei eingesendet werden.

Göttingen, den 28. Mai 1840.

F. G. Bartling. A. A. Berthold. F. Wöhler.

) *Auszug aus dem Programm der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1840.*

Die Gesellschaft wiederholt folgende Fragen aus dem Ge-ete der Chemie zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1842.

1) Welches ist die Natur des Chlorophylls (Phyllochlor, hromüle) in den Pflanzen? Welche Form und Zusammensez-ung besitzt dasselbe, und welches sind die Charaktere, durch e es sich von den übrigen vegetabilischen Substanzen unter-heidet? Ist es verschieden nach Verschiedenheit der Pflanzen,

und worin liegt diese Verschiedenheit? *(qu'est ce qui con cette difference?)* Welches sind die Umstände, durch d während der Vegetation in den Pflanzen erzeugt, verändert modificirt wird? *(S. Pelletier und Caventou, Ann. de c et phys. T. IX. 194. Macaire Prinsep. ibd. T. 38. Mulder Scheikundig Archiv. T. II. p. I.)* Berzel Untersuchungen sind nicht erwähnt und scheinen der Gesell unbekannt geblieben zu sein.

2) Da die Versuche von Lavoisier, Seguin, H. D Pfaff, Allen und Pepys, Dulong, Despretz, Prou Andern über die Respiration in mehreren Fällen widersprec Resultate gegeben haben und unsere chemischen Kenntnis Bezug auf diesen Gegenstand noch sehr beschränkt sin verlangt die Gesellschaft eine kritische Revision und, so nöthig, die Wiederholung dieser Versuche, so wie die L folgender Fragen: Welches ist der Unterschied in der Z mensetzung der eingeathmeten und der ausgeathmeten Wird während der Respiration Stickstoff absorbirt? Ist dem Sauerstoff der Luft gleiche Menge von Sauerstoff in bindung mit Kohlenstoff in dem ausgeathmeten kohlens Gase enthalten? Wird Stickstoff bei der Respiration au Blute ausgeschieden? Was bemerkt man im Allgemeinen rend der Respiration der Thiere verschiedener Classen? W Folgerungen lassen sich aus einer ausgedehnteren Kenntniss d spiration zur Erklärung der Veränderungen ziehen, welc Blut durch dieselbe erleidet? (Die Gesellschaft wünscht man sich bei Beantwortung dieser Fragen an Thatsachen ohne sich in gewagte Vermuthungen einzulassen.)

3) Welches ist die Zusammensetzung der Eisenerze sich in Holland finden, und welche derselben können zur stellung von gutem Eisen dienen? Welche Eisensorten kan aus den Erzen dieses Landes fabriciren, und in welcher sammenhange steht die Zusammensetzung dieser Erze z daraus dargestellten Eisen? Welches sind die Eigenschaft unterscheidenden Charaktere der aus mehreren Oxyden stellten Eisensorten, und welche Modificationen muss m den gewöhnlichen Verfahrungsweisen eintreten lassen, u Eisenfabrication zu verbessern?

4) Unter die folgenreichsten Entdeckungen, welche vorz

neues Licht auf die Erscheinungen des lebenden Körpers werfen scheinen, gehört die einer neuen chemischen Wirkung, welche Hr. Berzelius *Katalyse* nennt. Die Gesellschaft verlangt, dass diese Wirkung in allen ihren Beziehungen studirt werde, dass man die Substanzen, welche diese Wirkung gezeigt haben, unter sehr verschiedenen Umständen auf einander wirken lasse, dass man suche, die Katalyse bei Körpern nachzuweisen, wo sie noch nicht beobachtet worden ist, und dass man untersuche, ob sie sich in dem organischen Gewebe der Pflanzen und Thiere nachweisen lasse; endlich dass man, wenn diess der Fall ist, untersuche, welche Folgerungen daraus für die Erklärung der Erscheinungen an lebenden Körpern gezogen werden können?

5) Weshalb ist die Anwendung der stark erhitzten Luft in Hohöfen so vortheilhaft? Kann die erhitzte Luft auch bei anderen Operationen, denen man das Eisen für verschiedene Zwecke unterwirft, mit Vortheil angewendet werden, ausser den denen, wo sie schon im Gebrauch ist? Kann endlich die Anwendung der heissen Luft die der kalten bei der Fabrication anderer Substanzen, ausser dem Eisen, wo sie bis jetzt noch nicht angewendet worden ist, mit Vortheil ersetzen?

Ferner wird zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 folgende chemische Frage aufgestellt:

Mehrere vegetabilische Substanzen, welche von den Chemikern *indifferente* genannt werden, besitzen neben generischen Beziehungen specifische Verschiedenheiten *(joignent des rapports génériques à des différences spécifiques)*. Die Gesellschaft verlangt, dass man untersuche, ob die Wissenschaft schon hinlänglich vorgerückt ist, um mit Sicherheit die Ursachen dieser Erscheinung bestimmen zu können, und wünscht, dass man dieselben angebe, wenn die Frage bejahend beantwortet wird *).

---

*) Zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 sind noch 21 früher aufgestellte Fragen wiederholt worden, deren Anführung wir hier für überflüssig halten, da der Termin für die Beantwortung bereits zu nahe ist. Es finden sich unter denselben übrigens, eben so wie unter den vorstehend aufgeführten Fragen, mehrere, durch deren genügende Beantwortung neben der goldenen Medaille noch ein Beachtliches an unsterblichem Ruhme würde zu gewinnen sein.

E.

Der Preis für die genügende Beantwortung jeder di Fragen ist eine goldene Medaille von 150 Gulden an We und überdiess eine Gratification von 150 holl. Gulden, wenn Beantwortung derselben werth erkannt wird. Die Beantw tungen werden deutlich geschrieben, in holländischer, franz scher, englischer, italiänischer, lateinischer oder deutscher Sp che (mit lateinischen Lettern) und frankirt, mit versiege Zetteln nach üblicher Weise, an Hrn. J. G. S. van Bre beständigen Secretär der Gesellschaft, eingesandt.

LIV.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharmacie. Von Brandes und Wacken der. Febr. 1840.

Ueber Hydrargyr. ammoniato-muriatic. Von Geiseler.

Ueber die Bereitung des Antimonoxyds. Von R. Brandes.

Darstellung von Cuprum sulphurico-ammoniatum in schönen K stallen.

Ueber die Darstellung des kryst. Schwefelnatriums. V. Guerang

Dasselbe. März.

Analyse des Blutes. Von Simon. (Fortsetzung.)

Ueber das Verfahren, die Zusammensetzung der Harnsteine zu kennen. Von Cherallier.

Ueber die destillirten Wässer. Von Brendecke.

Ueber Fermentol. ericae vulg. Von Bley.

Eigenschaft der Schwefelsäure (Temperaturerhöhung bei der K stallisation betreffend). *Von Hansmann.*

Darstellung der Borsäure. Von Wackenroder.

Chemische Notizen. Von R. Brandes.

Dasselbe. April.

Ueber Gewinn. des Bitterstoff des Geranin. Von Müller.

Analyse organischer Substanzen u. Flüssigkeiten. Von Simon.

Ueber Kermesbereitung. Von Jahn und Stratingh.

Neuere Krystallisation des Figuier'schen Goldsalzes. V Bley.

Ann. der Physik und Chemie. Von Poggendorff. Ergänzungsbd. Bd. 1. Stück 1.

Neuere chemische Zersetzung des Wassers der wichtigst Seen und Salzbäche in der Kirgisensteppe und der Krim (Aus dessen früher angezeigtem Reisewerke.)

Neuere Reinigung des Wassers vom schwarzen, asowschen und kaspischen Meere. Von Göbel.

LV.

rtgesetzte Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte.

Von

ALOMON WEIDMANN und EDUARD SCHWEIZER
in Zürich.

(Von den Verff. mitgetheilt aus Pogg. Ann.)

Die Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsducte haben wir fortgesetzt, und glauben, neue Beweise für theoretischen Ansichten erhalten zu haben, welche wir in serer letzten Abhandlung *) über diese Verbindungen aufstellt haben.

Wir werden uns zuerst mit denjenigen Körpern beschäftin, welche als Verbindungen von Holzäther mit den verschiemen Oxyden des Acetyls betrachtet werden müssen. Hierher hören die folgenden:

Acetylsaures Methyloxyd	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_3$
Acetyligsaures Methyloxyd (Mesiten)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_2$
Unteracetyligsaures Methyloxyd (Xylit)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_{1\frac{1}{2}}$
Acetyloxyd-Methyloxyd (Mesit)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O$
Acetyloxydul-Methyloxyd (Xylitnaphta)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_{\frac{1}{2}}$.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Kali's und Kalms auf den essigsauren Holzäther und das Mesiten wurde rvollständigt. Dann haben wir die Einwirkung der Schwefelsäure auf sämmtliche Verbindungen einem genaueren Studium nterworfen. Es hat sich hieraus ergeben, dass die Schwefelure diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur in dieselben offe zerlegt, in welche sie durch die Einwirkung des Kali's rfallen, was für die Theorie dieser Verbindungen nicht ohne deutung ist.

---

*) Poggend. Annal. XXXXIX. S. 135 u. 293. S. a. d. J. Bd. IX. 59.

An diese Verbindungen haben wir noch einige U chungen über die übrigen Zersetzungsproducte des Xyl gereiht, wie die Untersuchung der Einwirkung der Sch säure auf Xylitharz und Xylitöl, und eine genauere U chung des Methols.

Verhalten des essigsauren Holzäthers zu Kalium.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwic auf essigsauren Holzäther ein, so dass man im Anfang Gefäss abkühlen muss. Es findet dabei keine Gasentwic statt, hingegen scheidet sich sogleich ein weisses Salz in ken aus, und gegen das Ende der Einwirkung bräunt s Masse ein wenig. Nachdem wir auf diese Weise die Z zung so weit als möglich fortgesetzt hatten, destillirten w Ganze auf dem Wasserbade. Das geistige Destillat war, Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, unz ter essigsaurer Holzäther.

0,301 desselben gaben:

Kohlensäure	0,530	=	Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,229	=	Wasserstoff	0,0254.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	48,68
Wasserstoff	8,43
Sauerstoff	42,89
	100,00.

Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, w sich löste und sich nur eine geringe Menge von Harz abschi wieder auf dem Wasserbade destillirt, das Destillat mit calcium zusammengestellt und dann abermals der Destillat terworfen. Was hierbei überging, war, wie man gleich wird, ein Gemenge von essigsaurem Holzäther mit Holzgeis Analyse davon lieferte folgendes Resultat:

0,223 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,371	=	Kohlenstoff	0,1016
Wasser	0,219	=	Wasserstoff	0,0243.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	45,56
Wasserstoff	10,76
Sauerstoff	43,68
	100,00.

Nachdem man das rückständige Chlorcalcium mit einigen ›pfen Wasser übergossen hatte, wurde es wieder auf dem asserbade destillirt und dabei ein geistiges Destillat erhalten, › in seinen Eigenschaften ganz mit Holzgeist übereinkam; › Analyse desselben gab folgendes Resultat:

0,237 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,310	=	Kohlenstoff	0,0857
Wasser	0,253	=	Wasserstoff	0,0281.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,16
Wasserstoff	11,81
Sauerstoff	52,03
	100,00.

Nachdem die durch Einwirkung von Kalium auf essigsau- n Holzäther erhaltene Masse auf die angeführte Weise be- ndelt worden war, wurde die etwas braun gefärbte alkali- he Lösung in mehrere Theile getheilt und damit folgende ersuche vorgenommen:

Eine kleine Menge von der Lösung absorbirte in einer aduirten Glasröhre, die mit Quecksilber gesperrt war, eine erkbare Menge von Sauerstoff.

Eine andere Quantität wurde mit etwas Essigsäure über- ittigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, wobei gleich eine sehr starke Reduction erfolgte.

Ein dritter Theil wurde mit Schwefelsäure übersättigt und r Destillation unterworfen. Dabei erhielt man ein stark sau- s Destillat, auf dem einige Oeltropfen schwammen. Dasselbe urde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung nach r Filtration abgedampft. Es blieb dabei ein etwas gelblich färbtes Salz zurück, welches in seinen Eigenschaften mit dem sigsauren Baryt übereinstimmte. Eine Barytbestimmung fiel lgendermaassen aus:

0,140 Substanz gaben 0,105 kohlensauren Baryt=0,0815 er 58,21 p.C. Baryt. Dieses Salz war also jedenfalls es- gsaurer Baryt.

Eine neue Quantität der alkalischen Lösung wurde, nach- m sie durch Filtriren von der geringen Menge des indifferen- n Harzes getrennt worden war, mit Salpetersäure übersättigt, obei sich höchst wenig eines sauren Harzes abschied. Aus

[illegible] Flüssigkeit wurde alsdann durch [illegible] ein gelblicher Niederschlag [illegible] eine unbedeutende Menge [illegible] Substanz abschied, welche [illegible] Einwirkung von Kalium auf Xylit bildet.

[illegible] geht hervor, dass bei der Einwirkung des Kaliums auf essigsauren Holzäther die gleiche Zersetzung [illegible] wie bei der Einwirkung des Kaliums auf essigsauren Aethyläther.

Das Kalium entzieht der Essigsäure in dem essigsauren Holzäther eine gewisse Quantität Sauerstoff; dadurch entsteht [illegible] mit der niedrigeren Oxydationsstufe des Acetyls [illegible] mit dem Holzäther verbindet.

Wir wollen uns auseinandersetzen, warum bei der stürmischen Reaction nicht Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitin gebildet werden. Die Oxyde des Acetyls, welche man [illegible] Wasser gebildet werden könnten, sind Acetyloxyd, die acetylige Säure und die unteracetylige Säure.

Wären [illegible] und Holzätherkali entstehen, so müsste [illegible] der Zersetzung dieses Gemenges Aldehyd erhalten werden, wogegen die Erfahrung spricht.

Dagegen würde die Annahme, dass acetyligsaures Kali [illegible] mit den gefundenen Resultaten übereinstimmen. [illegible] Sauerstoff der Essigsäure würde dann gerade hinreichen, [illegible] Kali zu bilden, und der Holzäther würde sich [illegible] vereinigen. In dieser Verbindung würde derselbe [illegible] die Rolle des Wassers spielen ($KO + C_4H_6O_2$) [illegible]. Aber dieselbe könnte als ein basisches Salz betrachtet werden, in welchem der Holzäther 1 At. Kali vertritt:

$$\left.\begin{matrix} KO \\ (C_2H_6)O \end{matrix}\right\} + C_4H_6O_2.$$

Sie zerfiele dann durch Wasser in Holzgeist und neutral [illegible] Kali. Nähme man an, der Holzäther würde sich [illegible] mit Kali verbinden, indem Kalium einem anderen Atom des [illegible] Holzäther Sauerstoff entziehen würde, so müsste ein [illegible] Mesitin, oder Xylit, oder Mesit und die daraus durch [illegible] entstehenden Körper gebildet werden, wenn [illegible] Fall sei.

[illegible] sich die Zersetzung erklären, wenn m

immt, es bilde sich unteracetyligsaures Kali und ein Holz-
erkali, welches auf 1 At. Kali 2 At. Holzäther enthält.
Sauerstoffmenge der Essigsäure in dem essigsauren Holz-
er reicht dann gerade hin, so viel Kalium zu oxydiren, als
li nothwendig ist, um die unteracetylige Säure und den Holz-
er zu binden, und es ist daher die theilweise Reduction ei-
anderen Theils essigsauren Holzäthers unnöthig. Dass das
bildete unteracetyligsaure Kali nicht reducirend auf essigsau-
Holzäther wirkt, versteht sich von selbst.

2 At. essigsaurer Holzäther	$C_{12}\ H_{24}\ O_8$
3 — Kalium	K_3
	$C_{12}\ H_{24}\ O_8\ K_3$

fallen in:

2 At. unteracetyligsaures Kali	$C_8\ H_{12}\ O_5\ K_2$
1 — Holzätherkali	$C_4\ H_{12}\ O_3\ K$
	$C_{12}\ H_{24}\ O_8\ K_3$.

Verhalten des Mesitens zu Kali und Kalium.

Ueber die Darstellung und Bildung des Mesitens müssen
r hier noch einige Bemerkungen vorangehen lassen. Wir
ben gefunden, dass, wenn man wasserfreien Xylit mit glei-
en Theilen Schwefelsäure destillirt, man sehr wenig Mesiten
ält, sondern dass sich fast blos Methol bildet. Wendet man
gegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält,
er eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so bekommt man
e ziemlich beträchtliche Menge von Mesiten. Der Grund
rvon liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Vermischung
s wasserfreien Xylits mit concentrirter Schwefelsäure jener
ich im Anfange grösstentheils in Holzätherschwefelsäure ver-
andelt wird, aus der dann bei der weiteren Einwirkung kein
esiten mehr entstehen kann. Ist hingegen der Xylit wasser-
ltig, so wird die Holzätherschwefelsäure nicht so leicht ge-
det und die Schwefelsäure kann dann auf den unzersetzten
lit oxydirend einwirken.

In unserer ersten Arbeit *), bei der Bildung des Mesitens,
ben wir angegeben, dasselbe bilde sich vor der Entwickelung

*) Pogg. Ann. Bd. XXXXIII. S. 593.

[illegible] Zeit [illegible] Wir [illegible] auf [illegible] Beim [illegible] auf der Oberfläche [illegible] Wasser [illegible] an Gemi[illegible] in einer Xylit leitete, wäh[illegible] Flüssigkeit [illegible] saures Wasser [illegible] nach dem Ab[illegible] Beryt leitete.

[illegible] gut [illegible], um die Einwirkung des K[illegible] auf Xylit, [illegible] wurden es essigsaurer H[illegible] Das die weitere Einwirkung [illegible] Beryt [illegible] gut, als auf Xylit, [illegible] ist aber die Oxydationsst[illegible] auf seinen Stoff desoxydirend [illegible]

[illegible] auch auf Benzin ein, ohne das[illegible] wird. Es scheint sich zugleich ein [illegible] in der Einwirkung nicht im Mi[illegible] wird. Siehe nur dem Endrucke von Wärme bl[illegible] zwar die zu Ende der Einwirkung. Beim Lösen [illegible] Benzin in Wasser scheint sich auf der Oberfläc[illegible] Flüssigkeit zu. Dieselbe wurde abgeschied[illegible]

[illegible]saurem Baryt lieferte. Eine Barytbestimmung fiel folgendermaassen aus:

0,458 Substanz gaben 0,348 kohlensauren Baryt = 0,2700 [illegible] 58,95 p.C. Baryt.

Die Erklärung dieser Zersetzung kann folgendermaassen [illegible]ben werden: 2 At. Kalium entziehen 2 Atomen Mesiten [illegible]At. Sauerstoff, wodurch 2 At. Mesit gebildet werden, von [illegible]en 1 At. augenblicklich durch das gebildete Kali in Acetyloxydkali und Holzätherkali zerlegt wird. Das Acetyloxydkali [illegible]ncirt dann in seinem Entstehungsmomente das andere Atom [illegible]it zu Xylitnaphta und verwandelt sich selbst in xylitsauren [illegible], mit welchem die Xylitnaphta verbunden bleibt und so der [illegible]eren Einwirkung des Kaliums entzogen wird. Dies erklärt, [illegible]rum Xylitöl und Xylitharz, welche durch die Einwirkung [illegible] Kalihydrat auf Mesiten entstehen, bei der Einwirkung von [illegible]lium nicht gebildet werden.

2 At. Mesiten	$C_{12} H_{24} O_4$
2 — Kalium	K_2
	$C_{12} H_{24} O_4 K_2$

[illegible]rhalten in:

1 At. xylitsaures Kali	$C_4 H_4 O_4 K$
1 — Xylitnaphta	$C_4 H_{12} O_2$
1 — Holzätherkali	$C_4 H_8 O_2 K$
	$C_{12} H_{24} O_4 K_2$

[illegible]rhalten des [illegible] Holzäthers [illegible] bei gewöhnlicher Temperatur

Wird [illegible] Holzäther mit [illegible] zusammengebracht, so verwandelt [illegible] [illegible] unter [illegible] Erhitzung und dabei [illegible] [illegible] [illegible] gelöst. Es [illegible] gleich [illegible] zur Darstellung des [illegible] Holzäthers: nach einiger Zeit ist [illegible] vollständig zersetzt, [illegible] scheidet [illegible] [illegible] mehr ab und der Geruch des Holzäthers ist [illegible] verschwunden. Hingegen besitzt das [illegible] [illegible] [illegible] Essigsäure. Durch Sättigung einer [illegible] Wasser verdünnten Mischung mit Kalk, [illegible] der Lösung [illegible] Abdampfen derselben wurde [illegible] Gemenge von [illegible] und holzätherschwefelsaurem [illegible] erhalten, welches erst nach der Trennung vom größ-

ten Theile des essigsauren Kalks durch Krystallisation und Weingeist, an der Eigenschaft erkannt werden konnte, in höherer Temperatur sich in schwefelsauren Kalk, schwefelsauren Holzäther, welcher durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist, und schweflige Säure zu zersetzen. Eine andere Mischung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine grosse Menge reine Essigsäure. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, die Bildung von anderen Stoffen nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf essigsauren Holzäther besteht also ganz einfach in der Bildung von Holzätherschwefelsäure und Essigsäurehydrat; sie ist ganz analog der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf essigsaures Kali.

Verhalten des Mesitens zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten wird nur sehr wenig Wärme entwickelt und die Mischung färbt sich schwach braun, welche Färbung nach einigen Tagen etwas stärker wird. Beim Vermischen eines solchen Gemenges mit Wasser schied sich ein braunes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz getrennt werden konnte. Die von diesem Oele getrennte bräunliche Flüssigkeit enthielt Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von einem Harze. In unserer ersten Arbeit über das Mesiten haben wir zwar angegeben, dasselbe scheine mit Schwefelsäure eine andere Säure als Holzätherschwefelsäure zu bilden: diese Ansicht kam aber daher, dass wir damals das Gemenge von holzätherschwefelsaurem Baryt mit essigsaurem Baryt hatten und mit der Bildung der Essigsäure noch unbekannt waren, da wir überhaupt diesen Gegenstand damals nicht weiter untersuchten. Wir haben die Zersetzungsproducte des Mesitens nach der Isolirung nur qualitativ untersucht, da wir dieselben beim Xylit einer ausführlichen Untersuchung unterworfen haben, welcher durch Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung wie das Mesiten erleidet und welcher uns in grösserer Menge zu Gebote stand.

Auch die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Mesiten stimmt, diesen Versuchen zufolge, mit der Ansicht über-

dass dasselbe acetyligsaurer Holzäther sei. Die Schwefel- zersetzt dasselbe in Holzätherschwefelsäure und acetylige e, welche noch unzersetztem Mesit Sauerstoff entzieht und in Essigsäure verwandelt. Das Mesiten geht durch Sauer- erlust in Mesit und Xylitnaphta über; vielleicht könnte auch ge Xylit gebildet werden, zu seiner Nachweisung wären grössere Mengen von Mesiten erforderlich. Eben so kann acetylige Säure ihre reducirende Wirkung besonders mit e der Schwefelsäure auch noch auf Xylitnaphta erstrecken, he dann Holzätherschwefelsäure und Xylitöl liefert. Das harz verdankt seine Entstehung blos der Einwirkung Schwefelsäure auf Xylitnaphta, welche dadurch in Holz- schwefelsäure und Acetyloxydul zersetzt wird, wel- , sobald es aus der Verbindung mit Holzäther frei wird, zum Theil in Xylitharz umsetzt und zum Theil sich in gsäure und Xylitöl verwandelt.

alten des Xylits zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Ueber das Verhalten des Schwefelsäurehydrats zu Xylit gewöhnlicher Temperatur haben wir schon in unserer er- Arbeit über denselben einige Versuche mitgetheilt. Eine ere Untersuchung dieses Gegenstandes hat die früher mit- eilten Resultate bestätigt und einige neue hinzugefügt.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylit findet be- ende Wärmeentwickelung statt, so dass der Apparat abge- werden muss, und gleich anfangs färbt sich das Gemisch elbraun und wird dickflüssig. Beim Vermischen eines Ge- es von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit, wel- einige Tage stehen gelassen worden war, mit Wasser, bil- sich eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich nach ei- Zeit ein schwerflüssiges schwarzbraunes Oel sammelte. dem die untere Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde sie dem Oele getrennt. Ein Theil derselben lieferte bei der llation über freiem Feuer, nachdem der unzersetzte Xylit Wasserbade abdestillirt worden war, eine ziemliche Menge gsäure. Ein anderer Theil gab nach der Sättigung mit eine farblose Lösung von essigsaurem und holzätherschwe- rem Kalk. Den holzätherschwefelsauren Baryt aus einer

solchen Flüssigkeit, dessen Analyse wir in unserer ers[illegible] handlung mitgetheilt haben, hatten wir durch Krystallisa[illegible] Pressen zwischen Fliesspapier dargestellt; das essigsau[illegible] war also damals in der Mutterlauge zurückgeblieben. E[illegible] ter Theil der von dem Oele getrennten Flüssigkeit w[illegible] kohlensaurem Natron gesättigt, wobei sie sich entfärbte, [illegible] rend eine unbedeutende Menge eines Harzes abgeschieden [illegible] Ueberhaupt gaben verschiedene Versuche, welche vor[illegible] men wurden, um die Gegenwart von anderen Stoffen i[illegible] Flüssigkeit nachzuweisen, blos einige Spuren von den [illegible] producten, welche auch bei der Einwirkung von Kali a[illegible] erhalten werden.

Das von der so eben beschriebenen Flüssigkeit g[illegible] braune Oel wurde mit Wasser gewaschen und dann m[illegible] ser destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, wäh[illegible] dunkelbraunes Harz zurückblieb.

Das flüchtige Oel war ein Gemenge von Mesit, Xyl[illegible] und Xylitöl. Durch fractionirte Destillation, wobei das [illegible] in 5 Portionen gesammelt wurde, konnten diese Stoff[illegible] werden, was durch die folgenden Analysen bestätigt w[illegible]

I. 0,232 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,530 =	Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,220 =	Wasserstoff	0,0244.

II. 0,276 der dritten Portion gaben:

Kohlensäure	0,680 =	Kohlenstoff	0,1880
Wasser	0,259 =	Wasserstoff	0,0288.

III. 0,247 der fünften Portion gaben:

Kohlensäure	0,727 =	Kohlenstoff	0,2019
Wasser	0,230 =	Wasserstoff	0,0256.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,15	68,12	81,38
Wasserstoff	10,52	10,44	10,36
Sauerstoff	26,33	21,44	8,26
	100,00	100,00	100,00.

Das Harz, welches bei der Destillation mit Was[illegible] rückgeblieben war, wurde in 95procentigem Alkohol ge[illegible] dann mit 70procentigem vermischt, wodurch eine grosse [illegible] von gelben Flocken niedergeschlagen wurde, welche s[illegible]

iger Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, zu einer rothlichen harzigen Masse sammelten. Beim Verdunsten der Lösung, aus welcher das gelbe Harz gefällt worden war, blieb s gewöhnliche Xylitharz zurück, welches die folgende Analyse bestätigte.

0,348 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,000	=	Kohlenstoff	0,2765
Wasser	0,315	=	Wasserstoff	0,0350.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,45
Wasserstoff	10,06
Sauerstoff	10,49
	100,00.

Nachträglich wollen wir noch bemerken, dass wir bei den unserer vorhergehenden Abhandlung angeführten Harzanalysen, wie bei den hierher gehörigen, in das Ende der Verbrennungsröhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Kupferoxyd bracht haben.

Ein Theil dieses Harzes wurde mit kohlensaurem Kali und lpeter geschmolzen und der Salzrückstand auf Schwefelsäure tersucht; es ergab sich aber, dass dieses Harz keinen Schwefel enthielt.

Das durch schwachen Weingeist gefällte gelbe Harz wurde ehrmals in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwächeren gefällt, um es von allem anhängenden braunen Harze zu inigen, und dann längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. ur Unterscheidung der beiden Harze kann man sie einstweilen mit den Namen braunes und gelbes Xylitharz bezeichnen.

Im reinen Zustande stellt das gelbe Xylitharz eine rothelbe spröde Masse dar, welche beim Reiben nicht weich wird ie das braune. Im Wasserbade schmilzt es leicht, in starem Weingeist und Aether ist es mit gelber Farbe löslich, in chwachem Weingeist hingegen ist es fast unlöslich. Von Kauge wird es nicht angegriffen. Die weingeistige Lösung desselben wird von einer weingeistigen Lösung des essigsauren leioxyds nicht gefällt, durch Zusatz von Ammoniak aber entteht ein gelber flockiger Niederschlag. Eine Untersuchung desselben auf Schwefel gab ein negatives Resultat. Die Elementaranalyse fiel folgendermaassen aus:

[illegible] Substanz gaben:

Kohlensäure	0,7[illegible] =	Kohlenstoff	0,1949
Wasser	0,[illegible] =	Wasserstoff	0,0244.

[illegible] Substanz gaben:

Kohlensäure	0,6[illegible] =	Kohlenstoff	0,1877
Wasser	0,[illegible] =	Wasserstoff	0,0228.

In [illegible] Theilen:

Kohlenstoff	[illegible],12	80,55
Wasserstoff	[illegible],04	9,79
Sauerstoff	9,84	9,66
	[illegible]	100,00.

Das gelbe Xylitharz besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung wie das braune, und wir kennen also jetzt wieder [illegible] oder wahrscheinlicher polymere Verbindungen [illegible] $(C_4H_6)O_4$ oder $C_8H_{12}O$ in der Naphtha des braunen Xylitharzes, dessen Formel wahrscheinlich $C_{16}H_{26}O_4 = 2C_8H_{12} - 3O$ ist, als ein höheres Oxyd [illegible] des Xylits, und das gelbe Xylitharz.

Die Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäure ging [illegible] Verdünnung von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Th. Xylit nur [illegible] vor statten. Beim Vermischen eines solchen [illegible] mit Wasser wurde nur wenig Oel abgeschieden, [illegible] aus [illegible] Mesit und Xylitnaphta bestand. Bei [illegible] von 1 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit ging [illegible] so weit, daß beim Vermischen mit Wasser nur [illegible] ganz dicken Oels abgeschieden wurde, welches [illegible] Xylit [illegible] zugleich bildete sich etwas schw[illegible] Säure.

Schwefelsäurehydrat zersetzt also den Xylit auf ähnl[illegible] Weise wie Kalihydrat: es bildet sich Holzätherschwefelsä[illegible] während Xylitsäure abgeschieden wird, welche im Momente [illegible] wird, noch unzersetzten Xylit zu Mesit und [illegible] weiter zu Xylitnaphta reducirt und sich so in Essigsä[illegible] verwandelt. Das Xylitöl und Xylitharz entstehen aus der [illegible] Naphta, wie wir es beim Mesiten entwickelt haben. Das g[illegible] Xylitharz scheint aus dem braunen durch einen katalytisc[illegible] Einfluß der Schwefelsäure zu entstehen.

erhalten des Mesits zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Mesit färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure unter ıwacher Wärmeentwickelung dunkelbraun. Beim Vermischen es solchen Gemisches, welches einige Zeit sich selbst über- sen worden war, mit Wasser, bildete sich, wie beim Xylit, e rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich ein dickes brau- ı Oel sammelte. Die wässrige Flüssigkeit enthielt dieselben ɔducte wie diejenigen, welche aus Xylit entstehen, nämlich hwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren ı Harz, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der Es- säure im Vergleich zur Holzätherschwefelsäure geringer war. en so enthielt das Oel dieselben Substanzen wie dasjenige aus lit, nämlich noch unzersetzten Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und ıunes und gelbes Xylitharz. Diese Stoffe wurden auf die- be Weise isolirt und näher untersucht, wie es beim Xylit gegeben wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Mesit beruht ıo darin, dass derselbe in Holzätherschwefelsäure und Ace- oxyd zerlegt wird, welches letztere in dem Augenblicke, in m es frei wird, noch unzersetzten Mesit zu Xylitnaphta re- cirt und selber in Essigsäure übergeht. Die Bildung des Xy- ɔls und Xylitharzes geschieht durch die Einwirkung der Schwe- säure auf Xylitnaphta.

rhalten der Xylitnaphta zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylitnaphta wurde ɜnfalls eine dicke dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, welche m Vermischen mit Wasser, nachdem sie einige Zeit stehen lassen worden war, eine rothbraune Flüssigkeit lieferte, wel- ɜ Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und uren von Harz enthielt; die Menge von Essigsäure war hier ɔh geringer als beim Mesit. Aus dieser Flüssigkeit sammelte h ein Oel, welches aus unzersetzter Xylitnaphta, Xylitöl und ıunem und gelbem Xylitharz bestand. Die Trennung und nä- ɔe Untersuchung dieser Stoffe wurde wieder auf dieselbe Weise genommen, wie es schon früher angegeben wurde.

Die Erklärung dieser Zersetzung ist schon beim M
auseinandergesetzt worden.

Gelegentlich wollen wir noch bemerken, dass Laur
schon vor längerer Zeit einen Körper bekannt gemacht hat,
cher dieselbe Elementarzusammensetzung besitzt wie die
naphta und nach den angegebenen Eigenschaften einige
lichkeit mit derselben hat. Er hat ihn bei der Behandlu
nes öligen Körpers mit Salpetersäure und nachheriger D
tion erhalten, der sich bei der trocknen Destillation von
saurem Kalk in geringer Menge bildet, vielleicht das D
von Kane; die wenigen Angaben aber, welche über
Körper, so wie über denjenigen, aus welchem er erhalten
vorliegen, können über die Identität dieses Stoffes mit der
litnaphta nicht entscheiden. Immerhin aber verdient der
per von Laurent bei dieser Gelegenheit wieder in's G
niss zurückgerufen zu werden.

*Verhalten der abgehandelten Verbindungen bei der D
tion mit Schwefelsäurehydrat.*

Bei der Destillation von essigsaurem Holzäther mit S
felsäurehydrat erhält man ein Destillat, welches Essigsäu
schweflige Säure enthält. Im Rückstande bleibt eine sch
kohlige Masse.

Das Verhalten des Mesitens bei der Destillation mit S
felsäure wurde schon in unserer ersten Abhandlung be
ben; die Producte sind dieselben wie diejenigen aus d
sigsauren Holzäther, nur bildet sich aus dem Mesite
Methol.

Eben so wurde schon früher die Einwirkung der S
felsäure auf Xylit bei der Destillation bekannt gemacht.
wollen hier nur noch einmal des Zusammenhanges we
Destillationsproducte aufführen. Dieselben sind bei Anw
einer grossen Menge von Schwefelsäure: Essigsäure, s
lige Säure, schwefelsaurer und essigsaurer Holzäther.
die Destillation mit weniger Schwefelsäure vorgenommen
noch besser mit einer Säure, welche ein wenig mehr

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXVI. pag. 318.*

die gewöhnliche enthält, so bilden sich Essigsäure, schwefe-
e Säure, Mesiten und Methol.

Mesit und Xylitnaphta zeigen bei der Destillation mit Schwe-
säure dieselben Erscheinungen wie Xylit. Das Destillat ent-
t Essigsäure, schweflige Säure, Mesiten und Methol, wäh-
d in der Retorte eine schwarze kohlige Substanz zurück-
ibt; eine schwächere Schwefelsäure begünstigt hier eben-
ls die Bildung von Mesiten. Zur festeren Begründung die-
r Angaben haben wir Mesiten, welches aus Mesit erhalten
rden war, analysirt. Dasselbe war durch fractionirte Destil-
ion von noch unzersetztem Mesit getrennt worden.

0,146 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,296	=	Kohlenstoff	0,0818
Wasser	0,130	=	Wasserstoff	0,0144.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,03
Wasserstoff	9,86
Sauerstoff	34,11
	100,00.

Das Mesiten, welches aus Xylitnaphta erhalten worden war,
ss sich schon durch seine Eigenschaften, besonders durch den
edepunct, leicht von der Xylitnaphta unterscheiden.

Das Interessanteste bei der Destillation der Schwefelsäure
t diesen verschiedenen Verbindungen ist die Oxydation der
erbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren Oxydations-
ufen des Acetyls zu einer Verbindung des Holzäthers mit ei-
m höheren Oxyde.

ber das specifische Gewicht des Dampfes der abgehandelten Verbindungen.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts des Dampfes
esser Verbindungen finden sich in unseren beiden vorherge-
nden Abhandlungen, ausgenommen diejenige des Mesits, wel-
e wir hier nachtragen und an die wir einige Betrachtungen
er das spec. Gew. des Dampfes der sämmtlichen Verbindun-
n anknüpfen wollen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes des Me-
s wurde Mesit angewandt, welcher durch Einwirkung von
lihydrat auf Xylit erhalten worden war. Derselbe wurde

nach der Reinigung fractionirt destillirt und die Bestimmu
zwei verschiedenen Portionen vorgenommen.

I. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,241 G
Inhalt des Ballons	172 C.
Luftrückstand	1 C.
Temperatur der Luft	11° C.
Temperatur des Dampfes	97° C.
Barometerstand	0,726 M
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,833.
II. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,275 G.
Inhalt des Ballons	195 C.
Luftrückstand	1 C.
Temperatur der Luft	10° C.
Temperatur des Dampfes	97° C.
Barometerstand	0,727 M
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,850.

Hiernach sind die Bestandtheile des Mesits zu 3 V
verdichtet.

6	Vol.	Kohlenstoff	5,05674
12	—	Wasserstoff	0,82560
2	—	Sauerstoff	2,20520
			8,08754

$$\frac{8,08754}{3} = 2,69585.$$

Wir wollen zur Uebersicht die Verdichtung der Be
theile sämmtlicher hierher gehörigen Verbindungen folgen

Im essigsauren Holzäther sind die Bestandtheile auf
im Mesiten auf 3 Vol., im Xylit zu 4 Vol., im Mesit
Vol. und in der Xylitnaphta auf 2 Vol. verdichtet.

Nach den Berechnungen, welche Berzelius üb
specifische Gewicht des Dampfes verschiedener Körper
stellt hat, ist es höchst wahrscheinlich, dass 1 Aeq. Me
Vol. Gas liefert; im Holzäther sind dann 2 Vol. Methyl
Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verdichtet. Berzelius hat h
weiter gefolgert, dass 1 Aeq. Methyl aus 2 At. bestehe

'ähr aus denselben Gründen, aus denen er aus 1 Aeq. Wasstoff 2 At. macht. Nach dieser Ansicht wird ein Unteried zwischen Atomen und Aequivalenten festgesetzt, wir ha- ı jedoch in unserer ganzen Arbeit den Holzäther immer als ı gleichen Atomen Methyl und Sauerstoff bestehend betrach-, d. h. keinen Unterschied zwischen Aequivalent und Atom genommen. Eben so hat Berzelius mit vielem Grunde tgesetzt, dass 1 Aeq. Acetyl 2 Vol. liefert, und dass in der sigsäure 2 Vol. Acetyl und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verhtet sind. Auch für das Acetyl gilt dasselbe, das Verhältss von Atom und Aequivalent betreffend, wie für das Methyl.

Im essigsauren Holzäther sind also 2 Vol. Holzäther und Vol. Essigsäure ohne Verdichtung mit einander verbunden.

Das spec. Gew. des Dampfes des Mesitens lässt sich mit ı obigen Annahmen leicht in Uebereinstimmung bringen. Die etylige Säure, welche darin mit Holzäther verbunden ist, beht aus 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff; die Verdichıg dieser Bestandtheile lässt sich nicht so genau festsetzen: weder sind 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. dichtet und dann im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 1 Vol. etylige Säure ohne Verdichtung verbunden; oder 2 Vol. Ace- und 2 Vol. Sauerstoff sind zu 2 Vol. verdichtet, und dann ben sich im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. acetylige ure zu 3 Vol. verdichtet. Diese letztere Annahme möchte lleicht die wahrscheinlichere sein.

Die unteracetylige Säure des Xylits besteht aus 2 Vol. Ace- und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff; hier möchte die Verdichtung zu 2 l. die wahrscheinlichste sein. Im Xylit sind dann 2 Vol. lzäther und 2 Vol. unteracetylige Säure ohne Verdichtung bunden.

Das Acetyloxyd besteht aus 2 Vol. Acetyl und 1 Vol. ıerstoff, welche, nach Berzelius, wahrscheinlich zu 2 l. verdichtet sind. Im Mesit sind dann 2 Vol. Holzäther und Vol. Acetyloxyd zu 3 Vol. verdichtet.

Das Acetyloxydul besteht aus 2 Vol. Acetyl und $\frac{1}{2}$ Vol. ıerstoff; hier könnte die Verdichtung zu 2 Vol. angenomn werden. Die Xylitnaphta besteht dann aus 2 Vol. Holzer und 2 Vol. Acetyloxydul, verdichtet zu 2 Vol.

Es ist wohl möglich, dass Acetyl und Sauerstoff in eini-

gen dieser Verbindungen anders verdichtet sind, als wir angenommen haben; dann würde sich auch das Verdich verhältniss von Holzäther und dem Oxyde des Acetyls dern. Wir haben aber hier blos beispielsweise zeigen wie die specifischen Gewichte, welche wir für die Verbin dieser Oxyde mit Holzäther gefunden haben, sich mit d ziehungen vereinigen lassen, welche von Berzelius zu den Volumen der in diesen Körpern vorkommenden B aufgestellt worden sind, besonders da wir beim Mesit Mesit eine Verdichtung zu 3 Vol. gefunden haben, welches V niss bei den organischen Verbindungen zu den ungewöhn gehört. Doch hat auch Dumas *) für einen Körper cher in naher Beziehung zu den hier behandelten steht lich für das Hydrat der Essigsäure, ebenfalls eine Verd auf 3 Vol. gefunden. In demselben sind die Bestandthe auf gleiche Weise verdichtet, wie wir es im Mesiten u sit angenommen haben, nämlich 2 Vol. Essigsäure und Wasser sind zu 3 Vol. verdichtet.

Wir glauben nun, dass die Zweifel, welche etw nach unserer vorhergehenden Abhandlung über die Con dieser Verbindungen walten konnten, jetzt vollständig sind. Ein Hauptmangel, welcher sich noch bei der mung der Constitution des Mesits und der Xylitnaphta war, dass der Holzäther, welcher bei der Einwirkung li's und Kaliums auf diese Körper abgeschieden wird, d her angegebenen Schwierigkeiten wegen, nicht so gen es wünschenswerth war, nachgewiesen werden konnt Bildung der Holzätherschwefelsäure, welche leichter n wiesen werden kann bei der Einwirkung der Schwefels diese Verbindungen, so wie die Ueberführung derselben siten haben diesen Mangel nun vollständig gehoben.

Der Einwurf, der Holzäther und die Oxyde des seien nicht schon in diesen Verbindungen vorhanden, die Elemente dieser Körper werden erst durch die Einw des Kali's und Kaliums so umgesetzt, dass sich Holzäth die Oxyde des Acetyls bilden, hat nun durch die jetzt

---

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVII. S. 135.

fügten Untersuchungen gewiss jedes Gewicht verloren. Es d zwar bei vielen Körpern Zersetzungserscheinungen bemnt, welche nur durch solche Umsetzungen der Elemente erkrt werden können. Diese Erklärungsweise ist aber nur mit r grössten Vorsicht anzuwenden und gewiss eines der sten Auskunftsmittel, zu denen man greifen darf, wenn man m Zersetzungserscheinungen der Körper bei Bestimmung ihrer seren Constitution nicht jedes Gewicht rauben will.

Verhalten des Xylitöls zum Schwefelsäurehydrat.

Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnism; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig und erwärmt sh ein wenig, zugleich entwickelt sich etwas schwefligo Säure. ese Erscheinungen treten noch stärker hervor, wenn man die schung längere Zeit stehen lässt. Beim Vermischen eines behandelten Xylitöls mit Wasser bildete sich eine braunrothe ssigkeit, über welcher sich ein dickes dunkelbraunes Oel schied. Dasselbe konnte durch Destillation mit Wasser in unrsetztes Xylitöl und in braunes Xylitharz getrennt werden; m dem gelben hatte sich nichts gebildet. Zur Bestätigung sser Angabe haben wir sowohl das unzersetzte Oel als das rz analysirt.

0,175 des Oeles gaben:

Kohlensäure	0,509	=	Kohlenstoff	0,1407
Wasser	0,164	=	Wasserstoff	0,0182.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,57
Wasserstoff	10,40
Sauerstoff	9,03
	100,00.

0,252 des Harzes gaben:

Kohlensäure	0,717	=	Kohlenstoff	0,1982
Wasser	0,221	=	Wasserstoff	0,0245.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,65
Wasserstoff	9,72
Sauerstoff	11,63
	100,00.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schwef-

lige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. V schiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um d andere Stoffe aufzufinden, namentlich etwa eine schwefelh Säure, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist blos eine oxydirende; $(C_{12}H_{18})O$ verwandelt sich in $(C_{12}H_{18})$ $= 2C_{12}H_{18} + 3O$. Dieselbe Veränderung erleidet das Xy auch, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von bis 80° der Luft aussetzt. In einigen Tagen hat es sich ständig in braunes Xylitharz verwandelt und von dem ge bildet sich auch hierbei nichts. Diese Oxydation spricht zu Gunsten der Ansicht, welche wir über die Constitution Xylitöls und Xylitharzes gegeben haben. Die geringe Me von Essigsäure, welche bei der Einwirkung von Schwefel auf Xylitöl entsteht, bildet sich durch einen weiter fortgesch tenen Zersetzungsprocess, wobei das Radical $C_{12}H_{18}$ in Radical C_4H_6 zerfällt. Diese Zersetzung geht aber höchst la sam von Statten.

Wird Xylitöl mit Schwefelsäure destillirt, so entwi sich schweflige Säure und man erhält ein Destillat, wel Methol und Essigsäure enthält; in der Regel bleibt eine schw Masse. Auf die Bildung des Methols werden wir weiter ten zurückkommen.

Verhalten des Xylitharzes zum Schwefelsäurehydrat.

Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäure fa allen Verhältnissen; dabei findet eine schwache Erwärmung es entwickelt sich etwas schweflige Säure und man erhält schwarze schmierige Masse. Als eine solche Mischung, che längere Zeit stehen gelassen worden war, mit Wasser mischt wurde, bildete sich eine braune Flüssigkeit, in we sich ein Harz abschied. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Sch felsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und Harze; andere Stoffe konnten darin nicht gefunden we Das abgeschiedene Harz wurde mit 70procentigem Wein behandelt, welcher unverändertes Xylitharz auflöste, wäh ein braunes Pulver zurückblieb, welches selbst in wasserfr Alkohol höchst schwierig löslich war. Von dem gelben X harze hatte sich auch hier nichts gebildet.

Das braune Pulver ist ein eigenthümliches Harz, welches 100° noch nicht weich wird und erst in einer viel höhe- Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt, urch es sich besonders von dem braunen und gelben Xy- rze unterscheidet. In Wasser ist es unlöslich und in was- reiem Weingeist und Holzgeist schwierig löslich, hingegen t löslich in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird es nicht griffen. Es ist frei von Schwefel; die Analyse gab fol- es Resultat:

0,162 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,488	=	Kohlenstoff	0,1349
Wasser	0,137	=	Wasserstoff	0,0152.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,27
Wasserstoff	9,38
Sauerstoff	7,35
	100,00.

Hiermit stimmt die Formel $C_{48}\ H_{64}\ O_3 = 2\,C_{24}\ H_{32} +$ überein:

		Berechnet.
48 At. Kohlenstoff	3668,88	84,00
64 — Wasserstoff	399,34	9,14
3 — Sauerstoff	300,00	6,86
	4368,22	100,00.

Das gelbe Xylitharz erleidet vom Schwefelsäurehydrat die- Veränderung wie das braune.

Bei der Vergleichung der Elementarzusammensetzung des n Harzes $C_{48}\ H_{64}\ O_3$ mit derjenigen des Xylitharzes $C_{48}\ H_{72}\ O_6$ t sich, dass das erstere 8 At. Wasserstoff und 3 At. Sauer- wenliger enthält als das letztere. Die Bildung des erste- aus dem Xylitharze besteht demnach in einer Umsetzung der ente zu Wasser und Ausscheidung desselben, bedingt durch Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und in ei- Oxydation von Wasserstoff durch Schwefelsäure, wodurch Bildung von schwefliger Säure veranlasst wird:

2 At. Xylitharz $C_{48}\ H_{72}\ O_6$

fallen in:

1 At. schwer schmelzbares Harz	C_{48}	H_{64}	O_3
3 — Wasser		H_6	O_3
2 — Wasserstoff		H_2	
	C_{48}	H_{72}	O_6.

Die geringe Menge von Essigsäure bildet sich du[illegible] nen hiervon unabhängigen Oxydationsprocess, wie wir [illegible] Xylitöl gezeigt haben, vielleicht durch Schwefelsäure, [illegible] schon etwas Wasser aufgenommen hat und so nicht m[illegible] Bildung des schwer schmelzbaren Harzes veranlassen k[illegible]

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit, [illegible] und Xylitnaphta entsteht, wie weiter oben angegeben [illegible] gelbes und braunes Xylitharz, und die Bildung des le[illegible] haben wir einem katalytischen Einflusse der Schwefelsä[illegible] das braune Harz zugeschrieben. Die so eben beschrieben[illegible] setzung des Xylitharzes durch Schwefelsäure könnte b[illegible] ersten Anblicke zu der Vermuthung führen, dass auch [illegible] Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit u. s. w. das [illegible] schmelzbare Harz gebildet werden müsste, und dass [illegible] Einwirkung von Schwefelsäure auf reines braunes X[illegible] noch gelbes entstehen sollte. Bei genauerer Betrachtung [illegible] Gegenstandes aber wird man leicht finden, dass die Sch[illegible] säure bei der Einwirkung auf Xylit u. s. w. etwas v[illegible] wird und dann ihre wasserbildende Kraft nicht mehr [illegible] Xylitharz ausüben kann. Das schwer schmelzbare Harz [illegible] also hier nicht gebildet werden, hingegen kann die Sch[illegible] säure immer noch katalytisch auf das Xylitharz einwirk[illegible] dass ein Theil desselben in gelbes verwandelt wird. [illegible] darüber, dass die Schwefelsäure bei der Einwirkung a[illegible] das Xylitharz kein gelbes bildet, lässt sich leicht eine [illegible] rung geben; der Grund möchte wohl der sein, dass, sob[illegible] Schwefelsäure eine Wirkung ausübt, dieselbe in diesem [illegible] gleich so stark einwirkt, dass das unschmelzbare Harz g[illegible] wird; man könnte vielleicht annehmen, das braune Xy[illegible] werde zuerst in das gelbe umgesetzt, welches aber in [illegible] selben Momente die weitere Zersetzung erleidet.

Wird Xylitharz mit Schwefelsäure destillirt, so erhä[illegible] Essigsäure, schweflige Säure und Methol; die Menge der [illegible] teren ist aber unbedeutender als bei der Destillation der S[illegible] feläure mit Xylitöl; im Rückstande bleibt eine schwarze Sub[illegible]

Untersuchung des Methols.

Wir unterwarfen ebenfalls das Methol einer genaueren Untersuchung. Zuerst wiederholten wir die Versuche, welche wir über die Bildungsweise und die Zusammensetzung desselben in unserer ersten Arbeit angestellt hatten. Wir fanden hierbei, daß ganz reiner Holzgeist unter denselben Verhältnissen, wie wir angegeben haben, mit Schwefelsäure destillirt, durchaus kein Methol giebt. Im Anfange destillirt unzersetzter Holzgeist über, es entwickelt sich viel Gas und am Ende erscheint etwas schwefelsaurer Holzäther. Der Grund, warum wir früher das Methol auf diese Weise erhalten haben, liegt darin, dass wir einen Holzgeist anwandten, welchen wir zwar für frei von Xylit hielten, der aber noch Xylit enthielt. Wir kannten nämlich damals die Schwierigkeiten noch nicht vollständig, welche es bietet, einen ganz reinen Holzgeist zu erhalten, wenn derselbe noch Xylit enthält, obschon wir zu gleicher Zeit einige Male einen vollkommen reinen Holzgeist erhalten hatten, wie die dort angegebene Analyse zeigt. Wir haben aber erst später alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln kennen gelernt, welche die vollkommene Trennung des Holzgeistes vom Xylit erfordert und die wir in unserer vorhergehenden Abhandlung angegeben haben.

Wir bereiteten jetzt das Methol durch Destillation von Xylit mit Schwefelsäure auf die bekannte Weise. Es zeigte so lange der Reinigung den gewöhnlichen aromatischen Geruch, aber an schwefelsauren Holzäther erinnerte. Wir destillirten es noch einmal für sich und wechselten die Vorlage erst, als eine ziemlich bedeutende Menge von dem Oele übergegangen war. Das erste Destillat zeigte denselben Geruch wie die zur Destillation angewandte Substanz. Das bei der fortgesetzten Destillation übergehende Oel hatte aber nicht mehr ganz den ersten Geruch, sondern theilte mehr in gewisser Beziehung den Geruch des Terpentinöls. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methols von 2 verschiedenen Bereitungen gab folgende Resultate:

I. 0,241 der ersten Bereitung gaben:

Kohlensäure	0,777 =	Kohlenstoff	0,2148
Wasser	0,236 =	Wasserstoff	0,0262.

II. 0,0235 einer zweiten Bereitung gaben:

Kohlensäure	0,748	= Kohlenstoff	0,2068
Wasser	0,239	= Wasserstoff	0,0265.

Das Methol, welches zur zweiten Analyse diente, nicht fractionirt destillirt, sondern längere Zeit mit Ka gekocht.

100 Theile enthalten also:

	I.	II.
Kohlenstoff	89,13	88,00
Wasserstoff	10,87	11,28
	100,00	99,28.

Auf Atome berechnet:

4 At. Kohlenstoff	89,09
6 — Wasserstoff	10,91
	100,00.

Weiter unten werden wir auf das Atomgewicht de thols zurückkommen und Gründe anführen, welche u stimmen, dasselbe zu $C_{12}H_{18}$ anzunehmen.

Hiernach ist also das Methol ein Kohlenwasserst nicht, wie uns unsere frühere Analyse bestimmt hatte nehmen, das Oxyd eines Kohlenwasserstoffes des gleichen A verhältnisses C_{20} H_{30} O. Die Verschiedenheit in den R ten rührt wahrscheinlich daher, dass das zu unsern fr Analysen angewandte Methol noch etwas schwefelsauren äther enthielt, welcher sich bei der Darstellung des M immer mit bildet und von demselben nur schwierig voll entfernt werden kann. Von ihm erhält das Methol ohne fel den etwas an denselben erinnernden Geruch, welche schwindet und an dessen Stelle ein etwas versch tritt, sobald jede Spur von schwefelsaurem Holzäther e ist. Auch ist es möglich, dass noch ein wenig Mesiten Methol zurückblieb, von dem das erstere stark zurückg wird.

Das Resultat der Analyse verleitete uns damals, da thol für identisch mit dem Oele des Holzgeistes von Ka halten, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinstimmt

Das Methol hat das gleiche Atomenverhältniss wie Zweidrittel-Kohlenwasserstoff von Faraday und der f und feste Pyroscheererit von Kraus. Eben so stimmt es ner Zusammensetzung mit dem Weinöl (*Oleum vini* der

erein, welches Dumas und Boullay, so wie Liebig, analysirt und dafür ebenfalls das Atomenverhältniss $C_4 H_6$ aufgestellt haben. Regnault *) hat bei einer neueren Untersuchung desselben dieselben Zahlenresultate erhalten und gezeigt, dass dieselben besser mit dem Verhältniss $C_5 H_8$ übereinstimmen, und dass es wahrscheinlich mit dem Petrolen, dessen Zusammensetzung $C_{40} H_{64}$ ist, identisch ist.

Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Methol.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen; um beide daher in nähere Berührung zu bringen, muss man sie beständig zusammenschütteln. Nach und nach vermindert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die Schwefelsäure; dabei wird viel schweflige Säure entwickelt. Wenn die Masse ruhig stehen gelassen wird, scheidet sich das Methol immer wieder oben ab, und es sind viele Tage und öfteres Umschütteln nöthig, bis dasselbe ganz verschwunden ist. Dabei bemerkten wir einmal die Bildung von Krystallen. Die auf diese Weise behandelte Masse wurde mit Wasser vermischt, wobei sich das Ganze in 3 Schichten theilte, in eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere, schwarze dickflüssige, und eine obere, etwas gelblich gefärbte. Die untere Flüssigkeit wurde von den beiden oberen getrennt, welche letztere, wegen der Dickflüssigkeit der einen, sich nicht scheiden liessen. Dieselben wurden zusammen mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen; dabei ging ein beinahe farbloses Oel über, das in 2 Portionen aufgesammelt wurde. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung kamen beide Portionen mit unverändertem Methol überein. Die Analysen derselben gaben folgende Resultate.

I. 0,222 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,722 =	Kohlenstoff	0,1996
Wasser	0,222 =	Wasserstoff	0,0247.

II. 0,234 der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,753 =	Kohlenstoff	0,2082
Wasser	0,232 =	Wasserstoff	0,0258.

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 353.*

In 100 Th.:	I.	II.
Kohlenstoff	89,90	88,97
Wasserstoff	11,12	11,02
	101,02	99,99.

Nachdem das Oel vollständig abdestillirt worden war, ein schwarzes weiches Harz zurück, von dem sich nic Spur in Weingeist löste; in Aether löste es sich hingeg auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb da wieder als eine schwarze weiche Masse zurück. Wir dasselbe Metholharz nennen. Es ist in Weingeist und geist ganz unlöslich, hingegen löst es sich leicht in Aet Xylit. Es ist schwerer als Wasser und wird bei gelinder schon vollkommen flüssig. Von Kalilauge wird es nich ändert. Die Analyse des Metholharzes lieferte folgen sultate:

I. 0,210 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,653 =	Kohlenstoff	0,1806
Wasser	0,181 =	Wasserstoff	0,0201.

II. 0,229 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,718 =	Kohlenstoff	0,1985
Wasser	0,200 =	Wasserstoff	0,0222.

III. 0,268 Substanz gaben:

Wasser	0,235 =	Wasserstoff	0,261.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,00	86,68	
Wasserstoff	9,57	9,70	9,74
Sauerstoff	4,43	3,62	
	100,00	100,00.	

Auf Atome berechnet:

		Berechnet.
24 At. Kohlenstoff	1834,44	85,96
32 — Wasserstoff	199,67	9,35
1 — Sauerstoff	100,00	4,69
	2134,11	100,00.

Bei der Bildung des Metholharzes wird in 2 At. M $C_{24}H_{38}$ durch die Schwefelsäure 4 At. Wasserstoff a und mit $C_{24}H_{32}$ geht 1 At. Sauerstoff in Verbindung durch sich die Bildung von schwefliger Säure erklärt.

Durch den Einfluss der Luft wird aus Methol kein Harz ıldet; wenn es längere Zeit bei einer etwas höheren Tem- ıtur derselben ausgesetzt wird, so verdunstet es nach und ı ohne Rückstand.

Die saure Flüssigkeit, die von dem so eben untersuchten und Harz getrennt worden war, wurde mit Kalk gesättigt, Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des kstandes mit Weingeist blieb etwas Gips zurück; nach dem dunsten der weingeistigen Lösung erhielt man ein weisses stallinisches Kalksalz, welches folgende Eigenschaften zeigte. Wasser löste es sich wieder leicht auf, beim Kochen der ung wurde es nicht zersetzt. In höherer Temperatur ent- kelte sich daraus ein ölartiger Körper, der nichts anderes Methol zu sein schien; nachher schwärzte sich die Masse entwickelte schweflige Säure. Mit Schwefelsäure über- sen und gelinde erwärmt, nahm es eine purpurrothe Farbe Verschiedene Versuche, darin Essigsäure nachzuweisen, en ein negatives Resultat. Die Analyse des bei 90° ge- kneten Salzes lieferte folgende Resultate.

I. 0,200 gaben:

Kohlensäure	0,278	=	Kohlenstoff	0,0769
Wasser	0,088	=	Wasserstoff	0,0098.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90.

II. 0,211 wurden mit einem Gemenge von Salpeter und ılensaurem Kali geschmolzen, die Masse alsdann in Salzsäure öst und der Kalk nach der Neutralisation mit kleesaurem ımoniak und hernach die Schwefelsäure, nach vorhergehen- Uebersättigung mit Salzsäure, durch Chlorbaryum nieder- chlagen.

Es wurden 0,060 kohlensaurer Kalk = 0,0338 oder 16,02 %. Kalk und 0,256 schwefelsaurer Baryt = 0,088 oder 41,52 %. Schwefelsäure erhalten.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90
Schwefelsäure	41,52
Kalk	16,02
	100,89.

Hiermit stimmt die Formel $C_{12}\ H_{18}\ \ddot{S}_2\ \dot{C}a$ übereins

			Berechnet.
12 At.	Kohlenstoff	917,22	38,44
18 —	Wasserstoff	112,31	4,70
2 —	Schwefelsäure	501,16	41,96
1 —	Kalk	356,02	14,90
		1886,71	100,00.

Dieses Kalksalz kann hiernach betrachtet werden als $+ (C_{12}\ H_{18})\ \ddot{S}$, oder als $\dot{C}a + C_{12}\ H_{18}\ \ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$. W von diesen Formeln die richtige ist, können wir jetz mit Bestimmtheit entscheiden. Nach der ersten Formel, wir bis jetzt für die wahrscheinlichere halten, ist es eine pelverbindung von schwefelsaurem Kalk mit schwefel Kohlenwasserstoff, analog dem schwefelsauren Aethy Aetherol:

$$\dot{A}e\ \ddot{S} + (C_4\ H_8)\ \ddot{S}.$$

Das Methol ist also sehr wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}$, n wollen dem zufolge die Säure, die in dem Kalksalze vor Metholschwefelsäure nennen; im freien Zustande ist d wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}\ \ddot{S} + \dot{H}\ \ddot{S}$. Die kleinen Krystall wir bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol b haben, sind ohne Zweifel diese Säure gewesen.

Das Methol könnte als das Radical des Xylitöls u Xylitharzes angesehen werden; dagegen scheint aber zu chen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure a Methol weder das eine noch das andere entsteht.

Methol	$C_{12}\ H_{18}$
Xylitöl	$C_{12}\ H_{18} + O$
Xylitharz	$2C_{12}\ H_{18} + 3O$.

Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure sich höchst wenig Essigsäure, schweflige Säure, ein Th Methols geht unverändert über und zurück bleibt eine k Masse.

Wir wollen jetzt noch versuchen, eine Erklärung v Bildung des Methols zu geben. Bei der Bildung des M aus den Verbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren dationsstufen des Acetyls bildet sich Holzätherschwefel und das Oxyd des Acetyls, welches abgeschieden wird,

ıgt dieselben Reactionen, welche schon früher bei der Einrkung der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausıandergesetzt worden sind. Die Endproducte hierbei sind das 'litöl und das Xylitharz. Bei weiterer Einwirkung der Schwesäure auf das Xylitöl, unterstützt durch höhere Temperatur, ıbt das Xylitöl Sauerstoff an einen andern Theil ab, welcher gleich auch von der Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt und h in Essigsäure verwandelt. Die Abgabe des Sauerstoffes n Xylitöl wird noch besonders durch die Neigung der Schwesäure hervorgerufen, sich mit einem basischen Körper, wie ı Methol, zu verbinden. Das Resultat davon ist die Bildung ı Metholschwefelsäure, welche durch höhere Temperatur und ch Mitwirkung von Wasser sich in Methol und Schwefelre zerlegt, welches erstere überdestillirt; durch allzustarke ıwirkung der Schwefelsäure wird auch ein Theil der vorıdenen Körper in Kohlensäure und Wasser und in den kohen Körper verwandelt.

Beim ersten Anblicke könnte es sonderbar erscheinen, dass ıch die Einwirkung von Kalium auf Xylitöl blos wieder ein ıeres Oxyd und kein Kohlenwasserstoff entsteht. Der Grund ırvon ist aber ohne Zweifel der, dass das Kalium einen Körr zu bilden strebt, welcher gegen das Kali noch elektrogative Eigenschaften besitzt, während die Schwefelsäure eim Körper mit den entgegengesetzten Eigenschaften zu bilden ıcht.

Wir haben ferner noch eine Untersuchung über die Einvirkung des Chlors auf Holzgeist und Xylit vorgenommen und ereits beendigt; wir werden die Resultate derselben in einer ılgenden Abhandlung mittheilen.

LVI.

Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze.

Von

CARL LOEWIG und SAL. WEIDMANN.

(Von den Verfassern mitgetheilt aus Poggend. Ann.)

Die Existenz der organischen Radicale ist in neuester Zeit durch die Hypothese der organischen Wasserstoffsäuren und mehr noch durch die der Typen in Zweifel gestellt worden. Ein Haupteinwurf, der sich gegen das Bestehen organischer Radicale machen lässt, besteht darin, dass nur wenige derselben für sich bekannt sind und dass die Verbindungen derselben mit mehreren Atomen Sauerstoff nicht in niedrigere Verbindungsstufen durch reducirende Stoffe zurückgeführt werden können; diess gilt besonders für die organischen Säuren. Es versteht sich von selbst, dass die Hypothese der Typen die der Wasserstoffsäure umstösst; denn beide können unmöglich neben einander bestehen. Die Annahme von mehratomigen Wasserstoffsäuren lässt sich noch, obgleich nur gezwungen, mit der von organischen Radicalen vereinigen, sie setzt aber eine solche Unzahl von hypothetischen Stoffen voraus, dass sie schon deshalb, vorausgesetzt dass sie, wie es in der That der Fall ist, die Erscheinungen wenigstens nicht besser zu erklären vermag als die Oxydtheorie, verworfen werden sollte. Auch ist kein Grund vorhanden, bei den Hydraten der Säuren eine andere innere Constitution vorauszusetzen, wie bei den Hydraten der Basen; beide Classen von Verbindungen gehen so in einander über, dass unmöglich eine Grenze zwischen beiden gezogen werden kann. Ist demnach Schwefelsäurehydrat aus $(SO_4) + H_2$ zusammengesetzt, so besteht auch das Kalihydrat aus $KO_2 + H_2$; oder, da im Hydrate der Säure die negativen Elemente das zusammengesetzte Radical bilden, so kann auch angenommen werden, dass in den Hydraten der Basen die positiven das Radical hervorbringen. Das Kalihydrat besteht dann aus $(KH_2) + O_2$ oder auch aus $O_2 + (KH_2)$; eine Analogie zwischen den Hydraten der Basen und der Sauerstoffsäuren wäre auf diese Weise hergestellt. Gegen die Consequenz lässt sich schwerlich etwas einwenden; aber dass eine solche Annahme bei den

asen unstatthaft ist, dass sie mit der einfachen Art, nach welcher ie Zusammensetzung der Hydrate der Basen bis jetzt betrachtet urde, gar keinen Vergleich aushält, ergiebt sich schon auf en ersten Blick.

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachet, so ergiebt sich aus der Einwirkung des Kaliums auf denelben, dass der Aether keine Zersetzung erleidet; nur das Hyratwasser wird zersetzt und das gebildete Kali verbindet sich it dem Aether. In dieser Verbindung vertritt der Aether die telle des Wassers im Kalihydrat; Aetherkali und Kalihydrat ind demnach in gewisser Beziehung analoge Verbindungen. s war vorauszusehen, dass Kalium auf Verbindungen des Aeers mit organischen Säuren eben so zersetzend einwirken rerde, wie auf den Weingeist; nämlich, dass es der organichen Säure werde Sauerstoff entziehen, eben so wie dem Hyratwasser des Aethers im Weingeist. Es war demnach die löglichkeit gegeben, organische Säuren zu reduciren, ohne das adical zu zerstören. Lassen sich aber auf diese Weise verchiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals darstelen, so kann auch die innere Zusammensetzung der organischen Säuren keine andere sein als die der unorganischen, d. h. sie müssen aus Sauerstoff bestehen, verbunden mit zusammengesetzen Radicalen. Eben so wenig aber, wie mit der Typenhypohese die Theorie der organischen Radicale vereinigt werden kann, lässt sich, wie sich von selbst versteht, mit den organischen Radicalen die Grundidee der Typen vereinigen. Von diesen Ideen ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung unternommen *).

---

*) Schon im Bd. XXXXII. S. 404 von Pogg. Annalen habe ich angegeben, dass die Versuche, welche ich über die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einige andere vorgenommen habe, vollkommen die Ansicht bestätigen, dass das Kalium diese Verbindungen auf ähnliche Weise zersetze, wie den Weingeist, dass es nämlich eben so wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei den ersteren auf die Säure einwirke. Der Zweck der damals publicirten Abhandlung war, wie ich bestimmt a. a. O. S. 415 angegeben, kein anderer, als eine Reihe von Verbindungen, bei welchen eine gleiche innere Constitution angenommen wurde, der zersetzenden Einwirkung eines und desselben Stoffes zu unterwerfen

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther.

Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium zers[illegible] Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig und [illegible] öfters bis zur Entzündung. Es ist deshalb nöthig, anfangs [illegible] Einwirkung durch Abkühlung des Apparats zu vermindern u[illegible] erst dann wieder Kalium zuzufügen, wenn das früher zug[illegible] setzte vollständig verschwunden ist. In dem Verhältnisse, [illegible] die Zersetzung weiter schreitet, vermindert sich die Einwirku[illegible]

---

und dabei zu beobachten, ob die Erscheinungen, welche die verschiedenen Verbindungen zeigen, bei denselben dieselben seien. Es sollte allein nur nachgewiesen werden, ob die Verbindungen, welche als Weingeist betrachtet werden, mit Kalium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas entwickeln oder nicht. Die Zersetzungsproducte, welche sich ergaben, wurden nur oberflächlich berührt und mussten weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (welcher, wie sich später ergab, Xylit gewesen) bildete den Anfangs- und, wenn man will, auch Endpunct der schönen mühevollen Arbeit von Weidmann und Schweizer über Holzgeist, Xylit etc., eine Untersuchung, welche in Beziehung auf Gründlichkeit und Ausdauer einen ehrenvollen Platz in der organischen Chemie einnehmen wird. Auch in gegenwärtiger Abhandlung war es eine allgemeine Idee, welche wir verfolgten, und die einzelnen Zersetzungsproducte, welche sich durch die Untersuchung ergaben, namentlich die neuen Säuren, welche wir gefunden, müssen gründlicheren Untersuchungen unterworfen werden, was auch jedenfalls geschehen wird. Jeder, der sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt oder beschäftigt hat, wird mit mir übereinstimmen, wenn ich behaupte, dass dieselben sehr delicater Natur sind; denn will man eine richtige Einsicht in den Vorgang der Einwirkung des Kaliums erhalten, so kann man nur mit wenigem Material auf einmal operiren und deshalb erhält man die Producte auch nur in sehr geringer Menge. Zu diesen Bemerkungen finde ich mich veranlasst, weil ich leider beobachten musste, dass der früheren Abhandlung von mehreren Seiten eine ganz andere Bedeutung gegeben wurde, als ich ihr selbst gegeben habe. So bemerkt namentlich Berzelius in seinem Jahresbericht No. XVIII. S. 456: „vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung etc. entdeckt“ — eine Beschuldigung, vor der ich mich förmlich verwahre, weil ich mir bewusst bin, zu einer solchen niemals Veranlassung gegeben zu haben, oder wenigstens nie *absichtlich* habe geben wollen, und beziehe mich deshalb nochmals auf den Schluss der obengenannten Abhandlung. Löwig.

s Kaliums und muss zuletzt durch gelindes Erwärmen unter-itzt werden. Geht die Einwirkung langsam und ruhig von atten, so geräth der Essigäther in gelindes Kochen; es schei-t sich sogleich ein erstes flockiges Salz ab, welches jedoch i sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder auch braune rbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. ird das Zufügen von Kalium so lange fortgesetzt, bis es nicht ehr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu ei-r krystallinischen Masse.

Die so erhaltene Salzmasse gab, mit Wasser vermischt, ne braune Lösung, auf deren Oberfläche sich eine farblose nerische Flüssigkeit abschied. Die letztere wurde von derässrigen Lösung getrennt.

Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Diese wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und nn auf dem Wasserbade vom Chlorcalcium abdestillirt und 2 Portionen aufgefangen. Sie kam in ihren äusseren Ei-nschaften ganz mit Essigäther überein; die Analysen gaben lgende Resultate:

I. 0,250 Gr. der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,495	=	Kohlenstoff	0,1869
Wasser	0,200	=	Wasserstoff	0,0222.

II. 0,215 Gr. der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,424	=	Kohlenstoff	0,1172
Wasser	0,180	=	Wasserstoff	0,0200.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	54,76	54,51	C_8	55,02
Wasserstoff	8,88	9,30	H_{16}	8,98
Sauerstoff	36,36	36,19	O_4	36,00
	100,00	100,00		100,00.

Die ätherische Substanz war demnach reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kaliums entgangen war.

Untersuchung der wässrigen Lösung.

Die vom Essigäther getrennte braungefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade destillirt; dabei ging eine eistige Flüssigkeit in ziemlicher Menge über, welche sich mit

Weingeist in allen Verhältnissen vermischte. Das [illegible] wurde auf Chlorcalcium gestellt und nach einiger Zeit [illegible]irt. Die Analyse der entwässerten Flüssigkeit gab f[illegible] Resultate:

0,233 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,566	=	Kohlenstoff	0,1565
Wasser	0,265	=	Wasserstoff	0,0294.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,41
Wasserstoff	10,03
Sauerstoff	36,56
	100,00.

Diese Resultate stehen in der Mitte zwischen der [illegible]zusammensetzung des Essigäthers und der des Weingeistes. [illegible] untersuchte Flüssigkeit konnte demnach ein Gemenge von [illegible] sein. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde ein[illegible] Menge Essigäther mit Kalium behandelt und von der erh[illegible] Salzmasse der unzersetzte Essigäther vor dem Vermisch[illegible] Wasser vollständig abdestillirt. Der Rückstand wurde [illegible] in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wa[illegible] destillirt. Dieses Destillat gab nach der Entwässerung f[illegible] Resultate:

I. 0,437 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,836	=	Kohlenstoff	0,2284
Wasser	0,505	=	Wasserstoff	0,0561.

II. 0,474 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,913	=	Kohlenstoff	0,2525
Wasser	0,531	=	Wasserstoff	0,0590.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	52,26	53,29	C_4	52,68
Wasserstoff	12,84	12,43	H_{12}	12,89
Sauerstoff	34,90	34,28	O_2	34,43
	100,00	100,00		100,00.

Die vom Essigäther und Weingeist befreite wässrig[illegible] [illegible]ung war stark alkalisch. Sie wurde neutralisirt und [illegible] Flüssigkeit folgende Untersuchungen vorgenommen.

Ein Theil derselben wurde in einer Röhre über Qu[illegible]ber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit [illegible]

augenblicklich in die Höhe. Der andere Theil wurde mit etersaurem Silberoxyd gelinde erwärmt, wobei sogleich me-sches Silber abgeschieden wurde. Wurde die mit Sauer-längere Zeit in Berührung gelassene Flüssigkeit mit sal-rsaurem Silberoxyd erwärmt, so wurde keine Reduction r beobachtet.

Ein anderer Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit wefelsäure übersättigt; dadurch entfärbte sie sich, während ge Flocken einer gelben Substanz niedergeschlagen wurden. saure Flüssigkeit wurde einer Destillation unterworfen und ei die Luft sorgfältig abgehalten. Es ging eine Säure über, che in den äusseren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure rein kam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf; wurde r die Auflösung nur gelinde erwärmt, so fiel sogleich me-sches Silber zu Boden. Wurde die Flüssigkeit mit einem erschusse von Silberoxyd erwärmt, so blieb essigsaures Sil-oxyd in der Auflösung, welches nicht mehr reducirend auf s andere Menge Silberoxyd einwirkte. Eben so wie das eroxyd reducirte das saure Destillat auch salpetersaures Sil-oxyd.

Der grösste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensau-n Baryt gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit bei Zutritt der ft abgedampft. Das erhaltene Barytsalz hatte eine schwach bliche Farbe und krystallisirte sehr schwierig. Das getrock-e Salz wurde mit Weingeist ausgezogen, welcher die fär-nde Substanz aufnahm. Es wurde abermals ausgetrocknet d dann der Analyse unterworfen.

I. 0,260 Gr. Salz gaben 0,239 schwefelsauren Baryt = 1568 oder 60,31 p. C. Baryt.

II. 0,491 Gr. Salz gaben:

Kohlensäure	0,242 =	Kohlenstoff	0,0689
Wasser	0,122 =	Wasserstoff	0,0136.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,63
Wasserstoff	2,77.

60,31 Baryt halten 4,80 Kohlenstoff als Kohlensäure zu-k. 100 Theile Salz enthalten demnach:

	Gef.		Ber.
Kohlenstoff	18,32	C_4	19,12
Wasserstoff	2,77	H_6	2,34
Sauerstoff	18,60	O_3	18,75
Baryt	60,31	$\dot{B}a$	59,79
	100,00		100,00.

Das untersuchte Salz war demnach essigsaurer B

Nachdem von dem schwefelsauren Kali durch wi
ten Zusatz von Wasser alle flüchtige Säure abdestillirt
war, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali
dann abgedampft und die trockene Masse mit Weinge
gezogen. Diese nahm jedoch nur eine sehr geringe M
des braunen Stoffes auf, welche die Kaliverbindung
erwähnten, durch Säuren in Flocken ausscheidbaren
Harzes zu sein schien. Der in Weingeist unlösliche T
frei von organischer Materie.

Die Producte, welche demnach durch Einwirkung
Kaliums auf Essigäther nach den mitgetheilten Untersuchu
halten werden, sind Weingeist und eine Verbindung d
tyls mit Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält
Essigsäure. Die kleine Menge der harzigen Substanz,
auch nur bei zu rascher Einwirkung des Kaliums gebil
kann nur als ein sehr unbedeutendes Nebenproduct an
werden. Auch der Weingeist kann nur bei Behandl
Salzmasse mit Wasser entstehen, und in derselben muss
angenommen werden. Da aber bei der Destillation
ohne Wasser, kein Aether erhalten wird, so folgt, da
selbe an Kali gebunden sein muss. Es entsteht daher
Einwirkung des Kaliums auf Essigäther Aetherkali oder
falls eine Verbindung, welche den Aether bei höhere
peratur nicht abgiebt. Das Kalium entzieht also der Es
Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres O
Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der v
ten Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freige
ren Aether verbunden. Für die letzte Ansicht spricht
lich auch die stark alkalische Reaction der in Wasser
Salzmasse.

Fragt man nun: welche Verbindung des Acetyls mit
stoff wird durch die reducirende Einwirkung des Kali

ssigäther gebildet? so können mehrere Fälle als möglich gedacht werden. Es kann nämlich entstehen Acetyloxyd (C_4H_6O), unteracetylige Säure (Xylitsäure) ($C_4H_6O_{1\frac{1}{2}}$) und acetylige Säure ($C_4H_6O_2$). Wird Acetyloxyd gebildet, so muss bei Auflösung der Salzmasse in Wasser Aldehyd gebildet werden. Aber schon der Geruch derselben zeigt deutlich, dass kein Aldehyd vorhanden ist. Um jedoch hierüber Gewissheit zu erhalten, haben wir eine neue Quantität Essigäther durch Kalium ersetzt. Die Masse wurde sogleich nach beendigter Einwirkung mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade destillirt. Das geistige Destillat wurde mit Aether vermischt und mit Ammoniakgas gesättigt. Es konnte aber kein Aldehyd-Ammoniak erhalten werden. Ob aber unteracetylige oder acetylige Säure gebildet werden, lässt sich wegen der Schnelligkeit, mit der dieselben, besonders bei Anwesenheit von Basen, in Essigsäure übergehen, durch Versuche kaum ermitteln. Bildet sich acetylige Säure, so wird der Essigsäure 1 At. Sauerstoff entzogen. Zugleich entsteht 1 At. Kali. Es kann nun angenommen werden: $\frac{1}{2}$ At. Kali bleibt mit der Säure zu einem sauren Salze verbunden, während $\frac{1}{2}$ At. Kali sich mit dem Aether vereinigt. Die Zusammensetzung der reducirten Salzmasse wäre demnach:

$$(2C_4H_6O_2 + KO) + (2C_4H_{10}O + KO),$$

oder es entsteht acetyligsaures Kali, mit welchem der Aether verbunden bleibt und sich in dieser Verbindung wie Wasser verhält, wodurch $(C_4H_6O_2 + KO) + C_4H_{10}O$ gebildet wird, oder auch, es kann angenommen werden, es entstehe ein basisches Doppelsalz, bestehend aus basisch-acetyligsaurem Kali und basisch-acetyligsaurem Aether. Gegen die Bildung der acetyligen Säure spricht aber die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Masse. Denn mag auch die eine oder die andere Ansicht angenommen werden: in der wässrigen Auflösung muss stets einfach-acetyligsaures Kali vorhanden sein. Nun lässt sich allerdings behaupten, acetylige Säure müsse eine schwächere Säure sein als Essigsäure, und 1 At. derselben könne daher 1 At. Kali nicht vollständig neutralisiren. Dagegen aber müssen wir einwenden, dass, da die wässrige Lösung, auf die Zunge gebracht, fast wie reines Kali wirkt, dieselbe jedenfalls viel alkalischer ist, als kohlensaures Kali, was von

der acetyligen Säure doch nicht wohl vorausgesetzt werden darf.

Zwar könnte noch angenommen werden, 2 At. Kalium entziehen 2 At. Essigäther 2 At. Sauerstoff, und es bilden sich acetyligsaures Kali, acetyligsaurer Aether und Aetherkali.

2 At. Essigäther	C_{16}	H_{32}	O_8	
2 — Kalium				K_2
	C_{16}	H_{32}	O_8	K_2

bilden:

1 At. acetyligsauren Aether	C_8	H_{16}	O_3	
1 — acetyligsaures Kali	C_4	H_6	O_3	K
1 — Aetherkali	C_4	H_{10}	O_2	K
	C_{16}	H_{32}	O_8	K_2.

Dagegen aber sprechen die mitgetheilten Analysen; auch würden ohne Zweifel durch weitere Reduction Verbindungen entstehen, ähnlich denen, welche aus Mesiten, Xylit etc. erhalten werden.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat demnach nur die Annahme, dass unteracetylige Säure gebildet werde. Indem nämlich 3 At. Kalium 2 At. Essigäther 3 At. Sauerstoff entziehen, bilden sich 2 At. unteracetyligsaures Kali und 1 At. Aetherkali, welches auf 2 At. Aether 1 At. Kali enthält.

2 At. Essigäther	C_{16}	H_{32}	O_8	
3 — Kalium				K_3
	C_{16}	H_{32}	O_8	K_3

bilden:

2 At. unteracetyligsaures Kali	C_8	H_{12}	O_5	K_2.
1 — Aetherkali	C_8	H_{20}	O_3	K
	C_{16}	H_{32}	O_8	K_3.

In Beziehung auf die vorliegende Frage ist es jedoch gleichgültig, ob acetylige oder unteracetylige Säure gebildet werde. Das Resultat steht fest: das Kalium reducirt die Essigsäure, und die verdünnte Säure geht durch Sauerstoffaufnahme wieder in Essigsäure über, das Radical erleidet daher bei der Einwirkung des Kaliums keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Benzoeäther.

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoeäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70 bis 80°;

100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des iums beginnt, färbt sich der Aether an den Stellen, wo das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältnisse, als Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz Aus diesem Grunde entgeht ein grosser Theil des Benäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwickelung wird h hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium andelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, e dass etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Da der Siepunct des Benzoëäthers sehr hoch liegt, so suchten wir den h unzersetzten Benzoëäther durch Behandlung mit Aether aus zersetzten Masse auszuziehen. Der Aether wurde im wasserien Zustande mit der zersetzten Masse zusammengebracht. ei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe de so lange mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, bis sie kommen weiss erschien.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade ei- Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Was- , mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohliger Rückstand, welcher nach und h vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die e Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zuich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die ingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine re braune Lösung erhalten, ohne dass sich etwas abschied. Weingeist wurde verdunstet und die weingeistige Lösung Salzsäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher gefärbter Niederschlag, welcher grösstentheils aus Ben-

zoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure
schieden, welche wir unterbenzoylige Säure nennen
Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurd
Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in
chem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist. Aus diese
suchen geht demnach hervor, dass die in dem Aether
löste ölige braune Flüssigkeit ein Gemenge war von b
saurem Aether, welcher der Einwirkung des Natriums e
gen, und unterbenzoyligsaurem Aether, welcher durch Z
zung des ersteren gebildet worden war. Eine Trennung
der Aetherverbindungen ist uns nicht gelungen.

Untersuchung des in Aether unlöslichen Salzes.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit K
zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollstä
Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei de
stillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure
sättigt, wobei eine grosse Menge Benzoësäure erhalten
Da möglicher Weise der Weingeist, welcher erhalten
von Aether herrühren konnte, welcher von der Salzmas
bunden worden war, so wurde eine neue Menge Benz
durch Natrium zersetzt und die zersetzte Masse, ohne
rige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch
auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Dass die durch Salzsäure abgeschiedene Säure nic
deres war als Benzoësäure, zeigte eine mit derselben
nommene Elementaranalyse. Diese Salzmasse bestand d
aus Aetherkali, welches bei Berührung mit Wasser in
drat und Weingeist zerfiel, und aus benzoësaurem Kali.

Untersuchung der unterbenzoyligen Säure.

Die Säure, welche auf die eben angegebene We
dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt
rem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe und gleic
einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die
sistenz von dickem Terpentin; auf dem Wasserbade
sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben
sigkeit. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in W
geist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet

s. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säure unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüch- zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise e Harze.

le Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

0,450 Gr. Säure gaben:

Kohlensäure	1,320	=	Kohlenstoff	0,3450
Wasser	0,226	=	Wasserstoff	0,0252.

Theilen:

Kohlenstoff	76,67
Wasserstoff	5,60
Sauerstoff	17,73

chend:

		Ber.
14 At.	Kohlenstoff	76,73
12 -	Wasserstoff	5,36
2½ -	Sauerstoff	17,91
		100,00.

. Ein Theil der Säure wurde in reinem Kali gelöst. Die g wurde so lange mit Essigsäure vermischt, bis die Säure sich abzuscheiden. Sodann wurde filtrirt und die neu- Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es bil- ich ein gelblichweisser Niederschlag, welcher bei 100° rocknet wurde.

1) 0,416 Bleiverbindung gaben:

Kohlensäure	0,590	=	Kohlenstoff	0,1632.
Wasser	0,110	=	Wasserstoff	0,0122.

) Theilen:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93.

2) 0,155 Substanz gaben:

0,039 metallisches Blei und 0,040 Bleioxyd = 0,082 2,90 p.C. Bleioxyd.

00 Theile Bleisalz enthalten demnach:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93
Sauerstoff	5,04
Bleioxyd	52,90
	100,00

Die Zersetzung des Benzoëäthers durch Natrium kommt nach sehr mit der des Essigäthers durch Kalium überein. ›eiden Fällen wird der Säure die Hälfte des Sauerstoffs ent- en, und es bilden sich niedrigere Oxydationsstufen desselben icals. Der Unterschied besteht nur darin, dass bei dem zoëäther die reducirte Säure mit dem Aether verbunden bt, während die reducirte Essigsäure sich mit dem gebilde- Kali vereinigt. Ob jedoch die unterbenzoylige Säure durch dirende Stoffe wieder in Benzoësäure verwandelt werden ne, müssen wir dahingestellt sein lassen. Wir hatten zu nig Material, um entscheidende Untersuchungen in dieser Be- ıung vornehmen zu können. Nur mit Wahrscheinlichkeit nen wir angeben, dass Salpetersäure im concentrirten Zu- ıde unterbenzoylige Säure zu oxydiren scheint.

Es bleibt uns noch übrig die Gründe anzugeben, warum diese Säure unterbenzoylige Säure genannt haben. Wird Benzamid als eine Amidverbindung betrachtet, so ist mit n Amid verbunden $C_{14}H_{10}O_2$. Bezeichnet man nun das Ra- al $C_{14}H_{10}$ mit Benzoyl, so ist im Benzamid benzoylige Säure halten. Im Benzimid (N_2H_2) hat man allen Grund anzu- ımen, dass mit Imid vereinigt sind 2 At. einer Verbindung $C_{14}H_{10}O$. Wird nun diese Verbindung Benzoyloxyd ge- ınt, so ergeben sich folgende Oxydationsstufen des Benzoyls:

Benzoyloxyd	$(C_{14}H_{10})+O$
unterbenzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_{1\frac{1}{2}}$
benzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_2$
Benzoësäure	$(C_{14}H_{10})+O_3$

ı dieselbe Reihe, welche auch bei dem Acetyl bekannt ist.

Die Existenz der unterbenzoyligen Säure widerspricht di- t der Annahme des freien Radicals, bestehend aus $C_{14}H_{10}$, welches bekanntlich Liebig und Wöhler Benzoyl ge- ınt haben.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther.

Die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ist com- ›irter als die auf Benzoëäther und Essigäther. Die Erschei- ıgen, welche dabei beobachtet werden, sind folgende: Wenn ht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zer- zung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur

schwach gelblich gefärbtes Salz aus; zugleich aber e
sich Gas, und, was besonders zu erwähnen ist, d
erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sow
den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind,
an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinu
ganz dieselbe wie die, welche beobachtet wird, wenn
sensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die F
kung sehr rasch von Statten, so ist das Salz, welch
abscheidet, stark gefärbt.

Untersuchung des Gases, welches sich entwickel

Das Gas ist vollkommen farblos und brennt, ange
mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber
in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste V
Veränderung statt.

1) 50 C.C. Gas wurden über Quecksilber mit 3
Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elek
Funken im Eudiometer entzündet.

50+35=85 C.C. verschwundener Raum nach der
brennen =25 C.C. Die Menge der Kohlensäure betrug

2) 65 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff = 105 C.C.
Verschwundener Raum =33 C.C.
Kohlensäure =65 C.C.

3) 45 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff =85 C.C.
Verschwundener Raum =22,5 C.C.
Kohlensäure =45 C.C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Gas
Kohlenoxydgas gewesen war.

Untersuchung des zersetzten Ameisenäthers.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohn
herige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade
Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüs
erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die A
gab folgendes Resultat:

0,275 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,500 =	Kohlenstoff	0,1383
Wasser	0,230 =	Wasserstoff	0,0256.

In 100 Theilen:

		Ameisenäther berechnet.
Kohlenstoff	50,29	49,130
Wasserstoff	9,39	8,023
Sauerstoff	40,32	42,847
	100,00	100,000.

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff Wasserstoff, und weniger Sauerstoff, als der Ameisenäther. ar also möglich, dass durch die Einwirkung des Na- auf Ameisenäther ein neuer Aether gebildet wurde. ierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine neue Quanti- neisenäther durch Natrium zersetzt und die Zersetzung ge fortgeführt, bis keine Gasentwickelung mehr beobachtet . Der Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun ne Destillat hatte keinen ätherischen Geruch, sondern den h des Weingeistes, mischte sich mit Wasser in allen Ver- sen und kam überhaupt ganz mit dem Weingeist über- rannte namentlich mit der eigenthümlichen Flamme des geistes.

,213 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,404	=	Kohlenstoff	0,1117
Wasser	0,215	=	Wasserstoff	0,0239.

) Theilen:

		Weingeist berechnet.
Kohlenstoff	52,44	52,68
Wasserstoff	11,22	12,89
Sauerstoff	36,34	34,43
	100,00	100,00.

Hieraus geht also hervor, dass die zuerst untersuchte äthe- Flüssigkeit ein Gemenge von Ameisenäther und Wein- und auch der zuletzt untersuchte Weingeist war, wie ler Wasserstoffbestimmung hervorgeht, noch nicht ganz on Ameisenäther. Nach der Zersetzung mit Natrium fin- ch demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was Essigäther und Benzoeäther nicht der Fall ist; denn der geist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit ildung des Weingeistes die Bildung des Kohlenoxyds im menhange, und es ist anzunehmen, dass bei der Einwir-

[illegible] gleichzeitig du[illegible]
[illegible] Kohlenoxyd, W[illegible]
[illegible] Verbindung verbindet [illegible]
[illegible] Weingeist, während das K[illegible]
[illegible] auch die schon oben [illegible]
[illegible] Gasentwickelung.

[illegible]	$C_6 H_{12} O_4$
[illegible]	
[illegible]	$C_4 H_{12} O_2$
[illegible]	$C_2 \quad O_2$
	$C_6 H_{12} O_4$.

[illegible] die angegebene Art der Weingeist, welch[illegible] [illegible] Wasser vorhanden war, vollständig durch D[illegible] [illegible] wurde der Rückstand in Wasser g[illegible] [illegible] destillirt. Dabei wurde ebenfalls Weinge[illegible] [illegible] Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblie[illegible] [illegible] und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wa[illegible] [illegible] dickflüssig. Es fielen einige wenige Floc[illegible] [illegible] zu Boden, während sich die Flüssigk[illegible] [illegible] Diese harzige Substanz kam mit der überein, welch[illegible] [illegible] der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalt[illegible] [illegible] ein unbedeutendes Nebenproduct, w[illegible] [illegible] Menge zeigt, in der es gebildet wird. Di[illegible] [illegible] dickflüssige Flüssigkeit wurde der Destilla[illegible] [illegible] Es wurde ein saures Destillat erhalten, wel[illegible] [illegible] den meisten Verhältnissen über[illegible] [illegible] Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt [illegible] [illegible] Salz erhalten, welches bei 100° ge[illegible] [illegible] folgende Resultate gab:

[illegible] kohlensauren Baryt = 0,5555 oder [illegible]

[illegible] kohlensauren Baryt = 0,2583 [illegible]

[illegible] Verbrennen mit Kupferoxyd:

[illegible] = Kohlenstoff 0,0520
[illegible] = Wasserstoff 0,0094.

[illegible]	7.87
[illegible]	1.39.

p.C. Baryt halten 5,17 Kohlenstoff als Kohlensäure zu-
Demnach bestehen 100 Theile des Salzes aus:

Kohlenstoff	12,84
Wasserstoff	1,39
Sauerstoff	21,11
Baryt	64,66
	100,00.

Berechnet man die procentische Zusammensetzung auf
e, so erhält man folgende:

8	At.	Kohlenstoff	13,80
8	-	Wasserstoff	1,12
9	-	Sauerstoff	20,32
3	-	Baryt	64,76
			100,00.

Um uns zu überzeugen, ob die Masse, welche durch Ein-
ung des Natriums auf Ameisenäther erhalten wird, die
gkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so haben wir eine
Menge Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die zer-
e Masse mit Wasser angefeuchtet, über Quecksilber mit
rstoff in Berührung gebracht. Nach mehreren Stunden wurde
h fast keine Absorption wahrgenommen. Das Verschwinden
venigen Cubikcentimeter Gas im Anfange rührte ohne Zweifel
r, dass beim Uebergiessen der Salzmasse mit Wasser eine
meentwickelung stattfand, in deren Folge das Sauerstoff-
anfangs etwas ausgedehnt wurde.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung ent-
ht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und wir sind
zeugt, dass das Barytsalz ein gemengtes Salz gewesen
Ameisensäure enthielt, welche durch Einwirkung des Na-
aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde.
den von der Formel $C_8 H_8 O_9 \dot{B}a_3$ 2 At. ameisensaurer
t abgezogen, so bleiben

$$C_4 H_4 O_3 \dot{B}a$$

g. $C_4 H_4 O_3$ wäre eine neue Säure, welche entweder aus
t. Formyl $+ O_3$, oder aus einem mit dem Formyl polyme-
Radicale $C_4 H_4 + O_3$ bestände. Es würden sodann 2 At.
isensäure durch 3 At. Natrium 3 At. Sauerstoff entzogen
dadurch 3 At. Natron und 1 At. einer Säure $C_4 H_4 O_3$
det. Ein Theil Natron zersetzt einen andern Theil Amei-

senäther und bildet ameisensaures Natron; zugleich aber m genommen werden, dass der freigewordene Aether mit dem ständenen wasserfreien Salze verbunden bleibt und in Verbindung die Rolle entweder von basischem Wasser, was wahrscheinlicher, von Krystallwasser übernimmt. so gut nämlich, als der Aether in seiner Verbindung mit N und Kali die Rolle des Wassers übernimmt, kann er di auch in Verbindung mit Salzen übernehmen. Diess sind j nur Vermuthungen, die allerdings viele Wahrscheinlichke sich haben. Um aber Gewissheit zu erhalten, ist es n genau nachzuweisen, welche Zusammensetzung die neue welche sich jedenfalls bildet, hat. Aus den mitgetheilten lysen geht allein nur mit Bestimmtheit hervor, dass bei de wirkung des Natriums auf Ameisenäther die Ameisensä der Art zersetzt wird, dass ihm Sauerstoff entzogen wir Verhältnisse aber des Kohlen- und Wasserstoffs dieselben ben, wie im Formyl. Was die Zusammensetzung der n Säure betrifft, so hoffen wir hierüber bald genauere Re mittheilen zu können.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Kleeäther Kohlensäureäther.

Dass durch Einwirkung des Kaliums oder Natrium Kleeäther Kohlensäureäther, unter Entwickelung von Kohle gas, gebildet wird, setzen wir als bekannt voraus. Die aber, wie entsteht der Kohlensäureäther? ist bis jetzt noc gelöst worden. Wie beim Ameisenäther könnte angen werden, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Kl zwei unter sich unabhängige Processe von Statten gehen dass 1 Th. Kleeäther für sich in Kohlensäureäther und lenoxyd zerfiele, während es auf einen andern Theil Kl zersetzend einwirkte und dadurch neue eigenthümliche P bildete. Auch wäre denkbar, dass 2 At. Kleeäther dur Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen und dadurch Kohlen äther, Kohlenoxyd und Aetherkali gebildet werden.

2 At.	Kleeäther	$C_{12}H_{20}O_8$
1 -	Natrium	Na
		$C_{12}H_{20}O_8Na$

nen zerfallen in:

1 At.	Kohlensäureäther	C_5	$H_{10}O_3$
1 -	Aethernatron	C_4	$H_{10}O\dot{N}a$
3 -	Kohlenoxyd	C_3	O_3
		C_{12}	$H_{20}O_7\dot{N}a$.

Bei dieser Annahme aber bleibt die Bildung der übrigen roducte, die jedenfalls noch nebenbei entstehen, unerklärt. Um her eine genauere Einsicht in den Vorgang zu erhalten, suchn wir wo möglich alle Producte kennen zu lernen, welche i der Zersetzung des Kleeäthers gebildet werden.

Was die Erscheinungen betrifft, welche bei der Einirkung des Natriums auf Kleeäther beobachtet werden, so lauben wir dieselben übergehen zu können, da sie schon einie Male genau beschrieben worden sind. Nur die Bemerkung ollen wir noch hinzufügen, dass im Moment, als die Einwirung beginnt, auch eine dunkle Färbung beobachtet wird. — eht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Tempeatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelnden Kohlenxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther nd Kleeäther. Diess zeigt, dass der Kohlensäureäther gleich ei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird, und icht erst, wie man vermuthen könnte, entsteht, wenn die zerätzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird. Ist die inwirkung beendigt, so lässt sich durch Destillation sämmtliher Kohlensäureäther abdestilliren. Er wird in ziemlicher lenge erhalten und ist jedenfalls ein Hauptproduct der Zertzung des Kleeäthers.

Wir haben den zersetzten Kleeäther so lange destillirt, bis ch sämmtlicher Kohlensäureäther verflüchtigt hatte. Der Rückand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung ass eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Deillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende enge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässge Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; durch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung r Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen iederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation terworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Sil-

Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausscheidung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässrige Lösung in flachen Gefässen bei Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextracts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grosser Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weissen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besassen einen sehr starken sauren Geschmack und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Maasstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure.

Nigrinsäure nennen wir diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lakmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil, und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dass bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Product dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in

Wasser unlöslich, aber in Aether löslich, und dass [illegible] die im Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure [illegible]

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure, [illegible] wässerige Lösungen haben und in concentrirten [illegible] Lösungen, wie Verbindungen dieser Basen schwarze [illegible] nicht zersetzbaren Bleisalze [illegible]. Die übrigen Salze, [illegible] sie alle im Wasser unlöslich und besitzen eine braune, [illegible] Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, wie [illegible] Eintrocknen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen [illegible] wurde, gab mit neutralem essigsaurem Blei [illegible] Niederschlag, welcher nach dem Trocknen glänzend wurde [illegible] Wasser wurde bei 100° getrocknet und gab [illegible] folgende Resultate:

[illegible] Gr. Salz gaben

Kohlensäure	[illegible] = Kohlenstoff		0,1194
Wasser	[illegible] = Wasserstoff		0,0114.

[illegible] Bleiox[illegible]

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03.

[illegible] Gr. Salz gaben 0,044 oder 42,72 p. C. [illegible]

[illegible] Theile Salz enthalten demnach:

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03
Sauerstoff	22,66
Bleioxyd	42,72
	100,00.

[illegible] folgenden Atomverhältnissen: Berechn.

[illegible] At.	Kohlenstoff		32,93
[illegible]	– Wasserstoff		2,69
7	– Sauerstoff		21,53
1	– Bleioxyd		42,85
= 1 At.	zweibasischem Bleioxyd		100,00.

Die Formel für die Säure im freien Zustande ist d[illegible] wahrscheinlich $C_{14}H_{14}O_7 + Aq$; sie enthält ein polymeres Isom[illegible] der Anisursäure.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, [illegible] Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeäth[illegible]

ch Entfernung des Kohlensäureäthers, mit Wasser, Weinsäure, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron gebil- werden. Die äusserst geringe Menge des andern braunen ffs kann nicht in Anschlag gebracht werden. Aus der gan- Untersuchung ergiebt sich jedoch, dass die Zersetzung, lche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit li zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berüh- ig mit Wasser, durch Aufnahme desselben, Weingeist bildet, en so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon ch der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen n, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte asse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war ch nöthig zu wissen, welche Producte durch Einwirkung des atriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwir- ing ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; im Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, d es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aether- li und kohlensaurem Kali besteht. Das Natrium entzieht also r Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches it dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Wir erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die ersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: *nem* Atom Kleesäure von 1 At. Kleeäther wird durch $\frac{1}{2}$ At. atrium $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entzogen; oder, was dasselbe ist: f 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. ohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend s 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Diese Verbindung ollen wir Kohlensuboxyd nennen.

2 At. Kleeäther		$C_{12}H_{20}O_8$
1 - Natrium		Na
		$C_{12}H_{20}O_8Na$

ben:

2 At. Kohlensäureäther		$C_{10}H_{20}O_6$
1 - Natron		O Na
1 - Kohlensuboxyd		C_2 O
		$C_{12}H_{20}O_8Na$.

[illegible] Kohlensäureäther wird aber durch einen [illegible] Theil Natrium theilweise weiter zersetzt, und zerfällt [illegible] in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das [illegible] bleibt zum Theil mit dem Kohlenoxyd [illegible] zum Theil zersetzt es einen andern Theil Klee[illegible] [illegible] Natron und Aethernatron.

[illegible] die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, [illegible] Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. [illegible] Kohlenoxyds mit Natron verbindet sich [illegible] Bestandtheilen des Wassers und bildet ameisensaures Natron. Wahrscheinlich ist, dass [illegible] Einwirkung des Natriums eine mit dem [illegible] polymere Verbindung entsteht. Wird [illegible] Kohlenoxyd wären verbunden mit 8 [illegible] bei der Auflösung in Wasser 8 At. [illegible] folgende Zersetzung statt:

[illegible] Kohlenoxyd	C_{28}	O_{14}	
[illegible] Wasser		H_{28}	O_{14}
[illegible] Natron			$\dot{N}a_8$
	C_{28}	H_{28}	O_{28} $\dot{N}a_8$

[illegible] Natron	C_{14}	H_{14}	O_7 $\dot{N}a$
[illegible] Natron	C_{14}	H_{14}	O_{21} $\dot{N}a_7$
	C_{28}	H_{28}	O_{28} $\dot{N}a_8$.

[illegible] 7 At. Natrium ein und bil[illegible] At. Kohlensuboxyd und 7 At. [illegible]

[illegible]	C_{84}	H_{140}	O_{56}
[illegible] Natron			Na_7
	C_{84}	H_{140}	O_{56} Na_7

[illegible] Kleeäther	C_{70}	H_{140}	O_{42}
[illegible] Kohlensuboxyd	C_{14}		O_7
[illegible] Natron			O_7 Na_7
	C_{84}	H_{140}	O_{56} Na_7.

[illegible] Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden, [illegible] Natron zersetzen $1\frac{1}{2}$ At. Kleeäther, wodurch $1\frac{1}{2}$ At. [illegible] Natron und $1\frac{1}{2}$ At. Aethernatron gebildet werden [illegible]

vielleicht entstehen auch 3 At. kleesaures Natron, mit dem der Aether verbunden bleibt). Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure. Wie nun mit diesen Untersuchungen die Ideen der Wasserstoffsäuren und der Typen zu vereinigen sind, mögen die Anhänger derselben erklären.

In einer folgenden Abhandlung gedenken wir die Producte zu beschreiben, welche durch Einwirkung des Kaliums auf die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Fettsäuren gebildet werden.

LVII.

Ueber die aus dem Stearoplen des Pfeffermünzöles entstehenden Verbindungen.

Von

ROBERT KANE.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. May 1840. p. 418.)

In meiner Abhandlung über die Constitution der ätherischen Oele*) machte ich die Bemerkung, dass die Zusammensetzung des Pfeffermünzöles, wie sie durch meine Analysen bestimmt worden ist, der von Blanchet und Sell angegebenen Zusammensetzung der festen krystallinischen Substanz sich nähere, die sich oft in demselben bildet. Zugleich aber äusserte ich, dass wegen des völligen Mangels an Uebereinstimmung zwischen Blanchet's Resultaten, kein Vertrauen in dieselben gesetzt werden könnte. Die von mir für das Pfeffermünzöl angenommene Formel ist $C_{21} H_{20} O_2$, und um eine genauere Vergleichung vornehmen zu können, will ich zwei von den Analysen beifügen, durch welche diese Formel festgestellt wurde:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.	
Kohlenstoff	78,06	77,81	C_{21}	128,9	78,14
Wasserstoff	12,32	12,11	H_{20}	20,0	12,12
Sauerstoff	9,62	10,08	O_2	16,0	9,74
	100,00	100,00		164,9	100,00.

*) D. J. Bd. 15. S. 155.

Die zwei Analysen des Stearoptens von Sell und Blanchet gaben folgende Resultate:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.	
Kohlenstoff	79,63	77,27	C_{10}	61,40	77,28
Wasserstoff	11,25	12,96	H_{10}	10,00	12,59
Sauerstoff	9,12	9,77	O	8,00	10,13
				79,40	100,00.

Der völlige Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesen Resultaten, verbunden mit der Thatsache, dass Blanchet und Sell bei der Analyse des flüssigen Pfeffermünzöles ganz von einander und von der wirklichen Zusammensetzung abweichende Resultate erhalten hatten, beweist, dass Blanchet's und Sell's Angaben bei ferneren Untersuchungen nicht als Maassstab dienen können.

Walter hat kürzlich eine Abhandlung über das krystallisirte Pfeffermünzöl (Stearopten) herausgegeben, in der er Blanchet's Formel bei seinen sehr interessanten Untersuchungen zum Grunde gelegt hat, und der Meinung ist, dass ihre Richtigkeit durch seine eigenen Analysen bestätigt worden sei. Diess würde ich indessen nicht beachten, hätte mir Walter nicht dieselbe Bemerkung auch in Absicht auf mich gemacht und behauptet, dass meine Formel für das flüssige Oel der von Blanchet für das Stearopten sehr nahe käme, so wie ziemlich unverhohlen zu verstehen gegeben, obgleich er das flüssige Oel nicht analysirt hat, was er doch so leicht hätte thun können, dass Blanchet's Formel die richtige, und dass die meinige, in sofern sie davon abweiche, wahrscheinlich unrichtig sei. Er äussert sich folgendermaassen: Wenn das flüssige Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung hat wie das feste, was nach Robert Kane's Bemerkungen sehr wahrscheinlich ist, welcher jedoch, obgleich das von ihm gefundene Zahlenverhältniss dasselbe ist, veranlasst wurde, eine von der meinigen abweichende Formel anzunehmen, welche weder aus der Dichtigkeit des Dampfes, noch aus einer Verbindung abgeleitet ist, in welche das Pfeffermünzöl eingeht u. s. w. Ich werde zeigen, dass Walter seinen eigenen Analysen nicht Gerechtigkeit widerfahren liess; denn hätte er sie richtig gewürdigt, so würde er gefunden haben, dass Blanchet's Formel ungenau ist, und

ss das Stearopten genau die von mir für das Oel aufgefun-
ne Zusammensetzung besitzt.

Bei einer organischen Analyse äussern die Quellen des
rthums in entgegengesetzter Richtung ihren Einfluss auf den
ohlenstoff und den Wasserstoff. Es kann nicht mehr Kohlen-
off erhalten werden, als in der Substanz vorkommt, und we-
en der Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff verbrennt,
ird niemals weniger Wasser erhalten. In der Praxis gelingt
e völlige Verbrennung des Kohlenstoffes selten, und fast in
len Fällen erhält man wegen der hygrometrischen Natur der
aterialien mehr Wasser als man sollte. Leitet man daher
ne Formel aus einer Reihe von Analysen ab, so kommt immer
e höchste Zahl für den Kohlenstoff und die niedrigste für den
Vasserstoff der Wahrheit am nächsten, und auf sie muss die
ormel gegründet werden. Es mag Fälle geben, wo Wasser
erloren geht; aber diess muss entweder von einem Fehler beim
Wägen, oder von der schlechten Leitung der Analyse herkom-
en. Indem ich von diesen Principien ausgehe, will ich nun-
ehr Walter's numerische Resultate betrachten.

Bei sechs Analysen des festen Oeles erhielt er als höchste
ahl für den Kohlenstoff 77,68 und das Mittel von fünf Re-
ultaten war 77,36. Die niedrigste Zahl für den Wasserstoff
ar 12,52 und das Mittel von vier Analysen war 12,66. Wal-
er's Analysen und die Theorie geben daher folgende Zahlen:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.
Kohlenstoff	77,68	77,36	C_{20}	77,27
Wasserstoff	12,52	12,66	H_{20}	12,62
Sauerstoff	9,80	9,98	O	10,11
	100,00	100,00		100,00.

Es ist auch ganz einleuchtend, dass die Resultate von
Walter's Analysen nicht als sehr richtig betrachtet werden
önnen, wenn wir finden, dass bei seinen sechs Analysen die
ohlensäure in einem Falle und das Wasser in zwei Fällen
erlören gingen, wahrscheinlich wegen zu schnellen und un-
ollkommenen Verbrennens. Walter's Formel wird daher
urch seine eigenen Analysen widerlegt, welche zu viel Koh-
enstoff und zu wenig Wasserstoff geben. Sie stimmen aber

sehr gut mit der von mir aufgestellten Formel überein, w wir zugeben, dass seine Analysen ganz ausgezeichnet sind.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Stearoptens l tet kein Mittel dar, um zwischen den Formeln unterscheiden können. $C_{20} H_{20} O_2$ giebt 5,455 und $C_{21} H_{20} O_2$ giebt 5,6 Er erhielt 5,62. Zwar ist die durch Versuche ermittelte Di tigkeit immer etwas höher als die durch Rechnung gefund andrerseits aber findet bei diesen Oelen fast allgemein Spur von Zersetzung statt, wodurch die durch Versuche gef dene Dichtigkeit zu niedrig wird. Daher stimmt die gefund Dichtigkeit eben so gut mit der einen als mit der andern F mel überein.

Walter hat den Kohlenwasserstoff, welcher durch Wirkung von trockner Phosphorsäure auf das Stearopten zeugt wird, Menthen genannt. Diesem Körper giebt er Formel $C_{20} H_{18}$. Folgendes sind seine Resultate:

	I	II.	III.	Theor
Kohlenstoff	87,74	87,53	87,59	87,18
Wasserstoff	12,99	12,85	12,71	12,8
	100,73	100,38	100,30	100,0

In allen Fällen erhielt Walter einen Gewichtsüberschu wobei der Fehler im Wasserstoffe liegen muss, und in Fällen kommt der durch diesen Fehler höher angenomme Wasserstoff blos dem von seiner Formel geforderten Wass stoffe gleich. In allen Fällen erhielt er auch zu viel Kohle stoff, und zwar bei einer Substanz, deren vollkommene Ve brennung selbst für einen mit der organischen Analyse Vertra ten sehr grosse Schwierigkeiten hat. Seine Formel kann ni richtig sein, aber die Formel $C_{21} H_{18}$ giebt folgende Zahlen:

C_{21} =	128,9	87,76
H_{18} =	18,0	12,24
	146,9	100,00

welche ganz mit den Analysen übereinstimmen.

Die Dichtigkeit des Menthendampfes fand Walter = 4, Die Formel $C_{20} H_{18}$ giebt 4,835. Die Formel $C_{21} H_{18}$ gi 5,046. Der Unterschied ist auch hier so unbedeuten dass in keiner Hinsicht ein Gewicht darauf gelegt werden ka

Da die durch die Wirkung der Schwefelsäure erhalten Resultate nicht bestimmt sind, so braucht blos erwähnt zu w

n, dass die für den schwefeldadylsauren Kalk von mir angebene Formel $SO_3 . CaO + C_{20}H_{16}$ und nicht die Formel war, iche Walter mir beimisst.

Die von Walter bei der Reaction des Phosphorchlorides f das Stearopten erhaltene Substanz ist von grosser Wichkeit, da sie einigermaassen den Beweis liefert, in wie weit ses ätherische Oel die Wirkung eines Alkohols hat. Die eaction scheint sehr complicirt zu sein, und daher können ir blos von der Analyse eine Erläuterung erwarten. Nimmt an den höchsten Kohlenstoff und den niedrigsten Wasserstoff , so sind Walter's Resultate folgende:

	Beste Analyse.	Mittel von sechs Analysen.
Kohlenstoff	70,55	70,01
Wasserstoff	9,89	10,31

Das Chlor gab bei einer einmaligen Bestimmung die Zahl),87.

Das Nnatürlichste ist, anzunehmen, dass, wie beim lkohol oder Aceton, Wasser ausgetrieben und zersetzt wird, dem sich eine Art von Salzäther bildet. Daher sollte die ormel sein $C_{20}H_{19}Cl$ oder $C_{21}H_{19}Cl$. Die Zahlen sind lgende:

C_{20}	69,26	C_{21}	70,32
H_{19}	10,72	H_{19}	10,36
Cl	20,02	Cl	19,31
	100,00		100,00.

Hier ist für die C_{20} von Blanchet wieder zu viel Kohenstoff und zu wenig Wasserstoff vorhanden, aber für die C_{21}, vie nach meiner Ansicht, kommen die Zahlen der Wahrheit äher. Walter äussert, dass der Wasserstoff statt 19 Atome 8 betragen könnte, und dann geben die Formeln

C_{20}	69,6	C_{21}	70,71
H_{18}	10,3	H_{18}	9,87
Cl	20,1	Cl	19,42
	100,0		100,00.

Auf diese Weise haben wir bei Blanchet's Annahme nmer noch zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff in er Formel. Bei der Annahme von C_{21} kommt die Formel der Vahrheit näher. Auf alle Fälle ist die von Walter aufge-

stellte dritte Formel $C_{20} H_{17} Cl$ ganz unnöthig. Ich betrachte diesen Körper als Chlormenthen.

Obgleich wir ähnliche Beispiele bei den Producten finden würden, die sich bei der Reaction des Chlors auf das Stearoptên bilden, so will ich mich doch auf ihre Untersuchung nicht einlassen, da aus den analytischen Resultaten, so wie aus andern Umständen erhellt, dass die letzten und bestimmten Producte dieser Reaction noch nicht erhalten worden sind. Bei Walter's Formeln kommen halbe Aequivalente von Chlor und Wasserstoff vor, woraus sich ergiebt, dass die analysirten Substanzen noch nicht bestimmt charakterisirt waren.

Der eigenthümliche saure Körper, welcher sich bei Behandlung des Oeles mit Salpetersäure bildet, entsteht durch so complicirte Zersetzungen, dass bis zur genauen Bestimmung seines Atomgewichtes und seiner Zusammensetzung durch die Analyse seiner Salze, es ganz nutzlos ist über ihn in Bezug auf gegenwärtige Untersuchung zu sprechen. Aber hier, wie in den andern Fällen, hat Walter zu viel Kohlenstoff erhalten, obwohl nicht zu wenig Wasserstoff, und die grössere Menge von Kohlenstoff, welche meine Zahl giebt, bringt seine analytischen Resultate mehr mit der Theorie in Uebereinstimmung. Ich wünsche jedoch nicht, dass man glaube, ich wende die Formel $C_{21} H_{20} O_2$ zur Erklärung des Ursprunges dieses Körpers an, der in der That, wie ich glaube, zu einer ganz verschiedenen Reihe gehört.

Beim Schlusse muss ich noch bemerken, dass ich im Allgemeinen die Genauigkeit von Walter's Resultaten sehr bewundere, so wie die bei dieser und andern schwierigen Untersuchungen bewiesene Geschicklichkeit, durch die er sich so sehr ausgezeichnet hat. Es gereicht in der That sehr zu seiner Ehre, dass seine Analysen so gut waren, obgleich er sich durch Blanchet's Autorität hat bestechen lassen, von einer unsichern Basis bei seinen Untersuchungen auszugehn, und ich habe diese Bemerkungen nicht niedergeschrieben, um Walter's Verdienst zu verringern, welches Niemand mehr anerkennen kann, sondern zu zeigen, dass alle Untersuchungen Walter's nur meine früheren Resultate bestätigt und dass sie völlig bewiesen haben, dass das flüssige und feste Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung besitzen, und dass, obwohl meine Formel durch

die angewandten andern Verfahrungsarten nicht bestätigt wurde, sie doch durch Walter ohne sein Wissen bestätigt worden ist, und dass die Formel $C_{21} H_{20} O_2$ allein seinen interessanten Resultaten entspricht.

LVIII.

Ausmittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln.

Von

Dr. LUEDERSDORFF.

Die Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Vegetabilien gehört zu den grösseren Schwierigkeiten, wenn von absoluter Genauigkeit die Rede ist. Die mechanische Trennung giebt die unsichersten Resultate; denn da die Stärkekörnchen von der Pflanzenfaser eingeschlossen sind, so können sie von dieser nur durch vollständiges Zerreissen derselben getrennt werden. Ein solches Zerreissen hat nun seine grossen Schwierigkeiten, nicht aber weil es nicht möglich wäre eine vegetabilische Substanz innig zu zermalmen, sondern weil es nicht möglich ist das Zermalmen nur bis auf die Pflanzenfaser zu erstrecken, ohne gleichzeitig auch die Stärkekörnchen zu treffen. Die hierbei anzuwendenden Manipulationen beschränken sich entweder auf ein Zerreiben auf dem *Reibeisen*, oder auf ein Zerreiben im *Mörser*. Bei der ersteren Operation kann man versichert sein, wie fein auch das Reibeisen sein mag, dass die Faser *nicht* vollständig zerrissen, die Stärke also nicht absolut blossgelegt wird. Bei der zweiten Operation kann man eben so versichert sein, dass zwar die Faser gänzlich zerrissen, aber auch die Stärkekörnchen zum Theil zermalmt sind. Im ersten Falle entgeht also ein Theil der Stärke der Gewichtsbestimmung dadurch, dass sie nicht gänzlich ausgeschieden ist; im zweiten Falle aber dadurch, dass ein Antheil derselben zermalmt und das lösliche innere Amidin vom Wasser aufgenommen wird, wogegen die sehr feinen Trümmer des Pflanzenskelets der beim Abschlemmen niederfallenden Stärke folgen und sehr schwer von derselben zu sondern sind.

Die Trennung auf *chemischem* Wege ist ebenfalls unzuverlässig. Nur zwei Agentien stehen hier zu Gebote; es ist

die *Schwefelsäure* und die *Diastase*. Durch beide wird Stärke als Dextrin oder Zucker, oder durch die Differenz bestimmbar; allein beide können auch auf die Faser wirken. der Schwefelsäure ist diess erwiesen, von der Diastase ist möglich, wofern eine sogenannte *stärkeartige* Faser das St bildet.

Gleichwohl habe ich mich des letzteren Reagens, also Diastase, bedient, um für *technische* Zwecke eine anderweit Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln zu verfolgen Denn wenn auch die Diastase auf den Faserstoff der Kartoff wirken sollte, so würde diese Wirkung doch nur sehr lang erfolgen, sie dürfte also gleich Null zu setzen sein, wenn der Einwirkung der Diastase nur so viel Zeit lässt, um Stärke in *Dextringummi* zu verwandeln.

Eine leichte Bestimmung des Stärkegehalts der Kartof ist für die Technik von jeher eine sehr wünschenswerthe S gewesen; denn gerade die Stärke ist es, welche den Kartof in allen Beziehungen ihren Werth giebt. Nun aber gehört, wir gesehen haben, eine directe Ausscheidung der Stärke, hufs ihrer Bestimmung, nicht allein zu den unerlässlichsten teln, sie gehört vielmehr auch zu den umständlichsten Op tionen, wenn Zeit und Gelegenheit, wie diess im technischen mercantilischen Verkehr meistentheils der Fall ist, dazu fe Dieselbe Beschwerlichkeit tritt sogar der blossen Bestim der trocknen Substanz und vielleicht in noch höherem G entgegen, selbst wenn man sich mit der Ausmittelung dieser gnügen und von hier aus auf den Stärkegehalt schliessen denselben berechnen wollte.

Aus diesen Ursachen wird denn eine anderwe Ausmittelung jedenfalls nothwendig; für diese aber scheint passender als die Bestimmung des *specifischen Gewichts*, i sich aus diesem der Stärkegehalt, wenn auch nicht mit a tischer, doch für die Gewerbe hinreichender Genauigkeit berechnen lassen.

Bereits im XII. B. S. 190 dieses Journals ist von diess Princip auf die Ermittelung des Stärkegehalts der Ka feln in Anwendung gebracht worden; allein das speci Gewicht der Kartoffeln entsteht nicht so einfach, wie Berg es annimmt, aus den specifischen Gewichten der Ha

Bestandtheile derselben, nämlich des Wassers und der Stärke, wirken auch die übrigen Bestandtheile concurriren mit ihren specifischen Gewichten wesentlich hierbei. Von diesen ist es wesentlich die in dem Saft oder dem Wasser enthaltene atmosphärische Luft, welche das specifische Gewicht der Kartoffeln in eine Weise ändert, dass ein aus obigen Principien abgeleiteter Calcül ganz unanwendbar wird.

Schon Herr Berg war zur Annahme verschiedener *praktischer* Coefficienten genöthigt; ich erhielt indessen mit Hülfe derselben stets Resultate, welche sich dem wirklichen Stärkegehalte immer nur sehr entfernt näherten und denselben jedesmal *viel zu hoch* angaben.

Ich unterzog deshalb eine Anzahl Kartoffeln verschiedener Sorten, welche also auch eine grössere Verschiedenheit in ihrem specifischen Gewicht zeigten, einer nähern Untersuchung und benutzte mich hierbei zur Ermittelung des Stärkegehalts der *Diastase*. Die Kartoffeln wurden zu diesem Zweck nach Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts einzeln gewogen, wobei, ohne dass sie aufplatzten, eine Gewichtszunahme von 0,6 bis 0,7 p.C. stattfand. Sie wurden darauf von den Schalen befreit, welche, in warmem destillirtem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 80° nicht mehr betrugen als 0,045 bis 0,055 p.C., wobei ich indess erwähnen muss, dass das Gewicht der in Untersuchung genommenen Kartoffeln zwischen 3½ bis 4 Loth betrug. Das Mark der entschälten Kartoffeln wurde hierauf in einer erwärmten Reibschale sorgfältig zerkleinert und mit dem, von dem Auswaschen der Schalen herrührenden warmen Wasser verdünnt, darauf aber bei 54° R. mit einer vom Pflanzeneiweiss möglichst befreiten Auflösung von Diastase nach und nach so lange versetzt, bis durch Jod keine Spur von unzersetzter Stärke mehr zu entdecken war. Gewöhnlich war die Zersetzung nach einer Viertelstunde beendigt, was sich im letzten Stadium derselben leicht erkennen lässt, wenn man einen Tropfen der Kartoffelmasse auf einer Glasscheibe mit Jodtinctur in Berührung bringt und die Masse darauf durch eine Loupe betrachtet. Man sieht hier sehr deutlich noch einzelne aufgequollene Stärkekörnchen und erkennt genau den Grad seiner Zersetzung an dem Tone der Farbe.

Die zersetzte Kartoffelmasse, welche durch die sehr volu-

minösen Trümmer des Pflanzenskelets immer etwas [illegible] bleibt, obschon die Diastase sehr verdünnend wirkt, wurde [illegible] mit noch mehr Wasser versetzt und darauf, bei möglichst Warmerhaltung, filtrirt. Die Filtration erfolgt nicht [illegible] gleichwohl geht sie gut von statten, so dass nach Verlauf von 12 Stunden die Pflanzenfaser das Filter als ein dicker, körniger Brei anfüllt.

Nachdem dieser Rückstand während mehrerer Tage mit sehr vielem kalten Wasser ausgewaschen worden war, wog derselbe nach dem Trocknen bei sieben untersuchten Kartoffeln

A = 4,1 p. C.
B = 4,0 -
C = 3,9 -
D = 3,8 -
E = 3,7 -
F = 3,7 -
G = 3,5 -

Die Rückstände waren durchscheinend, hornartig, sehr hart, von bräunlich-grüner Farbe und sehr geringem Volumen; sie bestanden aus der Faser und dem Pflanzeneiweiss der Kartoffeln.

Die erhaltenen Flüssigkeiten, in denen das erzeugte Dextringummi mit den übrigen auflöslichen Bestandtheilen der Kartoffeln, also Gummi, Salz, Zucker u. s. w., so wie mit der hinzugefügten Diastase vereinigt waren, hatten einen würzeartigen, dabei nur schwachen Kartoffelgeruch. Zur Trockne gebracht, gaben sie eine dem Dextringummi aus reiner Stärke ganz ähnliche Masse, und ihre Gewichte betrugen, correspondirend mit der bei den Rückständen gebrauchten Reihefolge:

A = 27,8 p. C.
B = 26,0 -
C = 25,3 -
D = 25,06 -
E = 23,5 -
F = 23,3 -
G = 21,6 -

Diese Procente der auflöslichen Substanzen, zu denen der unauflöslichen Faser und des mit derselben coagulirten Eiweiss hinzugerechnet, geben den Gesammtgehalt der trocknen Substanz

n Kartoffeln, wozu noch die geringe Menge der Schalen zu en ist.

Sonach enthielten also die untersuchten Kartoffeln an trock- Substanz:

A = 31,95
B = 30,05
C = 29,25
D = 28,91
E = 27,25
F = 27,05
G = 25,15.

Zur Vergleichung dieses zusammengestellten Trockenge- mit dem direct gefundenen, wurde von jeder der in Un- chung genommenen Arten ein zweites Exemplar in mög- gleicher Grösse auf sein specifisches Gewicht bestimmt. war gewöhnlich dem Gewicht der entsprechenden, zuerst suchten Kartoffel gleich, oder wich höchstens in der fünf- Stelle ab. Nach diesem wurde jede Kartoffel in möglichst e Würfel geschnitten und anfangs langsam, zuletzt bei t. getrocknet. Die Resultate waren folgende:

A = 31,1 p. C.
B = 29,8 -
C = 28,7 -
D = 28,6 -
E = 26,4 -
F = 26,2 -
G = 24,2 -

Die mangelnde Uebereinstimmung in beiden Trockengehal- nd namentlich der Ueberschuss desjenigen, der durch Auf- der Kartoffeln vermittelst Diastase gewonnen worden ist, da eine Bindung von Wasser nicht stattfindet, jedenfalls n Grund in der Schwierigkeit des Trocknens der aufge- Stärke. Denn wenn auch die hinzugefügte Diastase etwas ere Zahlen geben musste, so ist der Unterschied, wie ge- er im Ganzen auch sein mag, doch zu bedeutend, als dass ihn auf die hinzugekommene Diastase schieben könnte. der genannten Ursache ist denn also das letzte aus der telbaren Trocknung hervorgegangene Resultat als das rich- e anzunehmen.

Wie viel hiervon der Stärke und wie viel den andern festen Bestandtheilen der Kartoffeln zukomme, fand ich durch genaue Extraction der auflöslichen Bestandtheile und Abscheidung des Pflanzeneiweiss bei drei parallelen Versuchen mit den Kartoffelsorten A, B und C in folgenden Zahlen:

An Gummi, Salzen, Zucker, Extractivstoff u. s. w. enthielt

A = 3,03 p. C.
B = 3,34 -
C = 3,72 -

An coagulirtem Eiweiss enthielt

A = 0,86
B = 0,74
C = 0,55.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass diejenigen Kartoffeln, welche eine grössere Menge fester Bestandtheile überhaupt enthalten, unter diesen eine geringere Menge auflöslicher Substanzen besitzen, als solche Kartoffeln, deren Gehalt an trockner Masse überhaupt geringer ist. Der relative *Eiweissgehalt* steht indess wieder mit der Quantität der trocknen Masse in *geradem* Verhältniss. Als Mittelzahl für die auflöslichen Bestandtheile ergiebt sich an diesen 3,36 p.C., für Eiweiss aber 0,71.

Nach diesen Ergebnissen berechnet sich also der Stärkegehalt der untersuchten Kartoffeln folgendermaassen:

A = 27,0
B = 25,7
C = 24,6
D = 24,5
E = 22,3
F = 22,1
G = 20,1.

Die Arten der genannten Kartoffeln waren folgende: A waren rothe Kartoffeln, und zwar mit blassrother Schale; B rothe mit dunklerer Schale; C blaue mit blauer Schale und weissem Fleisch. D, E, F, G sämmtlich weisse, und G namentlich eine sogenannte Nieren-Kartoffel. Die specifischen Gewichte betrugen bei

A = 1,123
B = 1,119
C = 1,114

D = 1,110
E = 1,108
F = 1,106
G = 1,102.

Aus diesen specifischen Gewichten und den gefundenen ocentgehalten an trockner Substanz oder den entsprechenden ärkegehalten, lässt sich nun durch einen empirischen Calcül für len Fall eine Zahl finden, welche als Multiplicator der speci- chen Gewichte den jedesmaligen Procentgehalt an trockner ıbstanz überhaupt, oder den Procentgehalt der Stärke angiebt. ir letztere würden, wenn $x = \frac{s}{p}$ ist, die Zahlen folgende sein:

bei $A = \frac{27}{1,123} = 24,2$
B = 22,9
C = 22,0
D = 22,0
E = 20,1
F = 19,9
G = 18,2.

Werden diese Factoren aus ihren Decimalen, oder wenn ıse zu klein sind, durch Hinweglassung derselben zu Ganzen gänzt, so reduciren sie sich auf 5, ohne dass die Genauigkeit ırklich darunter leidet, und jeder Factor gilt nun, wie hier- s hervorgeht, für eine *gewisse Reihe* specifischer Gewichte.

Ich habe hierauf die untenstehende Tabelle gegründet, ılche in ihren fünf Columnen die Ganzen aller der specifi- hen Gewichte enthält, die, mit dem darüberstehenden Factor ıltiplicirt, den Stärkegehalt der auf ihr specifisches Gewicht prüften Kartoffel angiebt.

24	23	22	20	18
1,129	1,119	1,114	1,109	1,104
1,120	1,115	1,110	1,105	1,083.

Wollte man nun die trockne Substanz der Kartoffeln über- ıupt berechnen, so würden die, hinsichtlich der Decimalen, f gleiche Weise behandelten Factoren für die entsprechenden ecifischen Gewichte folgende sein: 28 — 27 — 26 — 24 22. Ob noch ein sechster Factor erforderlich wird, weiss ı nicht, wenigstens ist mir bis jetzt keine Kartoffel vorge-

kommen, welche ein geringeres spec. Gew. gehabt hätte als 1,083; doch muss ich bevorworten, dass sämmtliche Versuche in diesem Frühjahr, also mit alten Kartoffeln angestellt worden sind, dass aber auch die diessjährigen, namentlich die frühen Nierenkartoffeln, ein spec. Gew. über 1,09 haben. Ein grösseres spec. Gew. als 1,129 dürfte noch weniger vorkommen.

Sehr leicht lässt sich also auf diese Weise der Stärkegehalt der Kartoffeln finden, denn wenn die vorgedachte Berechnung den Gehalt auch nicht mit absoluter Genauigkeit angiebt, so beträgt der Unterschied doch nie 1 p.C. Um hierüber noch sicherer zu sein, habe ich die berechneten Procentgehalte an trockner Masse überhaupt, bei noch mehreren Kartoffeln durch wirkliche Trocknung bestimmt und dabei gleichzeitig die erfahrungsmässige Thatsache, nach welcher Kartoffeln von einer und derselben Art, aber verschiedener Grösse, von verschiedenem Stärkegehalt sein sollen, bestätigt gefunden.

So sollte eine rothe Kartoffel von 1768 Gr. und 1,121 spec. Gew. nach der Berechnung einen Trockengehalt zeigen von 31,3 p.C.; sie gab aber nach wirklichem Trocknen nur 31,0. Eine Kartoffel derselben Art von 551 Gr. und 1,123 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 31,4, sie hatte aber nur 31,09. Eine dritte Kartoffel derselben Art von 198,5 Gr. und 1,108 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 26,5; sie enthielt 26,4.

Wie nahe die berechneten Procentgehalte den wirklichen liegen, ergiebt sich aus diesen Beispielen. Eben so deutlich tritt aber auch die Verschiedenheit der Trockengehalte verschieden grosser Kartoffeln einer und derselben Art hervor. Es enthalten demnach Kartoffeln über 7 Loth weniger trockne Substanz als Kartoffeln zwischen 2 und 3 Loth, noch weniger aber solche, deren Gewicht unter einem Loth bleibt, und hier beträgt der Unterschied beinahe 5 p.C. In gleicher Weise verhalten sich die sogenannten pockigen Kartoffeln gegen gesunde; doch ist der Unterschied des Trockengehalts beider nicht so gross als zwischen mittleren und ganz kleinen Kartoffeln.

Zum Schlusse will ich noch die Ergebnisse zweier auf ihren Trockengehalt untersuchter Kartoffeln erwähnen, von denen die erste eine vielgepriesene neuere Art, die andere aber eine Kartoffel diessjähriger Ernte war. Die erstere war eine Ro-

n'sche Kartoffel von 10⅚ Loth, auf Höhenboden gewachsen, andere eine Nierenkartoffel von 3 Loth, gleichfalls von der he. Die Rohan'sche Kartoffel besass ein spec. Gew. von)83, sie sollte also nach der Berechnung an trockner Substanz :halten 23,8 p. C. Sie enthielt nach wirklicher Trocknung ,8. Das spec. Gew. der Nierenkartoffel betrug 1,097, ihr ·ockengehalt sollte also sein 24,1, er war aber 24,9. Diese ırtoffel giebt also von allen vorstehend untersuchten den grössı Unterschied zwischen dem berechneten und dem wirklichen :ockengehalt, doch beträgt derselbe noch immer kein volles p. C.

LIX.

Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo.

Von

J. FRITSCHE.

(Bull. scient. de Petersb. VII. No. 12.)

Wenn man in eine heisse, höchst concentrirte Lösung von etzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird e blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erlt eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun ıe eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Unsuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während h hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres ersetzungsproduct dieser Säure zu sein scheint. Erhitzt man ımlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchgen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen lchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem artigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Vasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine :aune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner ırziger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen lenge 18 — 20% vom angewandten Indigo beträgt und welhes den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich beeichne es mit dem Namen *Anilin*.

Das *Anilin* ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht

und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich d durch aus, dass es keinen Sauerstoff enthält. In seinem re sten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit v 1,028 spec. Gew., welche das Licht stark bricht und ei starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wa ser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphä schen Luft ausgesetzt, nimmt das *Anilin* bald eine gelbe Far an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei de selbe harzige Körper gebildet wird, durch welchen man es der Darstellung verunreinigt erhält; man muss es daher der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren vermindern suchen. Das *Anilin* kann ein wenig Wasser au lösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, we man, nachdem ungefähr ein Drittel übergegangen ist, die Ve lage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfre *Anilin* überdestillirt. Es siedet bei + 228°C.

Das *Anilin* löst bei der Siedehitze Schwefel in gross Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Kry stallen ab. Jod wird davon in grosser Menge unter starke Wärmeentwickelung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Salpetersäure verwandelt das *Anilin* unter ge wissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, we cher jedoch kein Indigo zu sein scheint; ich erhielt diesen fa bigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Me ge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzung erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung st willkührlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in den Auf sungen der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebe falls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jedersz und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, e gutes Reagens für das *Anilin*; der Niederschlag hinterlässt jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Ve brennen eine bedeutende Menge Chromoxyd. Uebermangansa res Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Ab scheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführte

Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des *Anilins* gab mir folgende Resultate:

I. 0,541 Gr. Anilin gaben 1,531 $\dot{C}$ und 0,367 $\dot{H}$.

II. 0,333 Gr. Anilin gaben 0,940 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

III. 0,466 Gr. Anilin gaben 1,320 Kohlensäure und 0,314 Wasser.

Zur Analyse I. wurde *Anilin* verwendet, welches durch blosse Destillation gereinigt worden war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt, und zu III. war das Anilin aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung von Kupferoxyd in einem Strome von reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt, und es gaben

I. 0,285 Gr. Anilin 33 CCN.

II. 0,303 Gr. Anilin 35,8 CCN.

Es war dabei keine Spur von Stickstoffoxydgas gebildet worden.

Die gefundenen Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,25	78,05	78,32
Wasserstoff	7,54	7,60	7,48
Stickstoff	14,68	14,98	
	100,47	100,63.	

Daraus ergiebt sich aber, im Einklange mit den gleich anzuführenden Untersuchungen des oxalsauren und chlorwasserstoffsauren Anilin die Formel $C_{12}N_2H_{14}$, deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefundenen hinreichend übereinstimmen:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	78,21	77,63
Wasserstoff	7,54	7,40
Stickstoff	14,83	14,97
	100,58	100,00.

Das Atomgew. des *Anilins* ist 1181,616.

Anilinsalze.

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser, mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntniss der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

Oxalsaures Anilin. Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weisses Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heissem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen, mehrere Linien langen Krystallen anschiesst. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser,
II. von 0,364 — 0,810 — — 0,190 —

Es gaben ferner 0,360 Gr. oxalsaures Anilin 29 CCN bei 0° und 0,76 Met. B. St. Diess beträgt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	61,81	61,53
Wasserstoff	5,74	5,80
Stickstoff	10,21.	

Nach der Formel $C_{12}N_2H_{14}, C_2O_3 + H_2O$ soll es aber enthalten:

Kohlenstoff	61,25
Wasserstoff	5,71
Stickstoff	10,14
Sauerstoff	22,90
	100,00

Zahlen, welche mit denen der Analyse so genau als möglich übereinstimmen. — Bei der Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an Oxalsäure durch Fällen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde nach ihrer Verwandlung in reine Kalkerde, erhielt ich:

I. von 0,201 Gr. bei + 100° getrockneten Salzes 0,041 e Kalkerde,

II. von 0,731 Gr. desselben Salzes 0,152 Gr. reine Kalkerde, che in beiden Fällen beim Auflösen keine Spur von Kohsäure zu erkennen gab. Diese Mengen entsprechen, die ere 25,87 p. C., die letzteren 26,10 p. C. Oxalsäure. Nach ger Formel soll das Salz enthalten 67,64 Anilin, 25,92 Oxalire und 6,44 Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Anilin. Man erhält es durch untelbares Zusammenbringen von Anilin mit Chlorwasserstoffire und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei r Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser, elche 6,05 p. C. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel $_2N_2H_{14} + ClH$ soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten; stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. chlorwasserstoffsaures Anilin 741 Chlorsilber, welche 0,187 Gr. oder 27,97 Chlorwasserffsäure entsprechen; und auch dieses Resultat bestätigt also e Richtigkeit der Formel, nach welcher das Salz aus 72,19 nilin und 27,81 Chlorwasserstoffsäure besteht.

Nachschrift, von Erdmann.

Die Metamorphosen des Indigo's unter dem Einflusse zertzender Reagentien bieten ein so weites Feld für die Unterchung dar, dass es nur erfreulich sein kann, dasselbe von ehreren Seiten her bearbeitet zu sehen. Dabei aber drängt ch der Wunsch auf, dass die Bearbeitung mit einer gewissen lanmässigkeit betrieben werden und dass man sich nicht darauf schränken möchte, den Indigo einer zersetzenden Einwirkung unterwerfen und nun irgend eines der entstehenden Proicte, das eben recht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, herszugreifen, um es zu verbrennen und eine Formel aus dem esultate zu berechnen. Es ist freilich leichter, auf diese Weise ie Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Stoffe, Namen und iffern zu bereichern, als dieselbe durch die Erklärung einer omplicirten Zersetzung, die Verfolgung des Zusammenhanges wischen den Producten und die Nachweisung der Bedingun-

gen ihrer Entstehung einen Schritt weiter zu bringen; aber auch der kleinste Schritt dieser Art hat gewiss einen viel höheren Werth, als die Anhäufung isolirt stehender Thatsachen, deren blosse Auffindung bei dem gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie noch ein ziemlich leicht zu erwerbender Verdienst ist. Man braucht nur einige Dutzend Droguen von Aloë bis Zittwer mit Chlor oder Salpetersäure zu behandeln und es wird an neuen, bald krystallisirbaren, bald ölartigen Producten gewiss nicht fehlen. Was aber wird durch die Entdeckung solcher aus einem chaotischen Gemenge hervorgehenden Producte der Wissenschaft genützt werden? Man hat rohen Indigo mit Salpetersäure destillirt und einen neuen Körper erhalten; ob dieser aber aus dem Indigblau, aus dem Indigbraun, aus dem Indigleim oder aus dem Indigroth, oder endlich aus allen zugleich entstanden war, das liess man dahingestellt sein. Durch Behandlung von rohem Indigo mit Kali wird eine braune Masse erhalten, die bei der trocknen Destillation unter anderen Producten auch eine Verbindung liefert, welche man Anilin nennt. Aus welchem Bestandtheile des Indigo's entsteht dieselbe? Ist das Kali zu ihrer Entstehung wesentlich, oder kann sie aus der braunen Masse auch nach Entfernung des Kali's oder sogar ohne Mitwirkung von Kali aus dem Indigo erhalten werden? Diese und andere Fragen, welche sich aufdrängen müssen, bleiben unentschieden. Indessen lässt sich die letzte derselben mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Höchst wahrscheinlich ist nämlich das Anilin kein anderer Körper, als das von Unverdorben bereits vor 14 Jahren beschriebene *Krystallin*, das man nach Unverdorben's Versuchen bei der trocknen Destillation des rohen Indigo's erhält und das, wie es scheint, nicht aus dem Indigblau, sondern einem der Nebenbestandtheile des rohen Indigo's entsteht. Unverdorben's Beschreibung des Krystallins ist nicht vollständig; indessen die Uebereinstimmung zwischen den von ihm angegebenen Eigenschaften des Krystallins und denen des Anilins ist jedenfalls so gross, dass Hr. Fritsche, wenn eine Verschiedenheit stattfindet, die Verpflichtung gehabt haben würde, dieselbe durch bestimmte Versuche nachzuweisen. Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

Krystallin *).	*Anilin.*
Entstehung: Durch trockne Destillation des rohen Indigo's.	Entstehung: Durch trockne Destillation des mit Kali erhitzten rohen Indigo's.
Eigenschaften: Flüssiges, farbloses Alkali.	Eigenschaften: Flüssige, farblose Basis.
Mit Wasser leicht zu verflüchtigen.	Destillirt zugleich mit Wasser über.
Schwerer als Wasser.	Spec. Gew. 1,028.
In Wasser weniger löslich als Odorin, d. i. schwerlöslich.	In Wasser nur wenig löslich.
Es riecht stark und ähnlich dem frischen Honig.	Es besitzt einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch.
Es verbindet sich mit Säuren und giebt mit ihnen krystallisirbare Salze.	Das Anilin giebt mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze.
An der Luft bildet es einen rothen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Körper.	Dem Einflusse der Luft ausgesetzt, nimmt es erst eine gelbe, dann eine braune Farbe an.

Es wäre sehr übel, wenn der unlöbliche Gebrauch, bei Anstellung von Untersuchungen auf die Arbeiten der Vorgänger gar keine Rücksicht zu nehmen, sich weiter als schon geschehen verbreiten sollte. Noch ist die Literatur der Chemie nicht so unübersehbar, dass nicht einige Kenntniss derselben von jedem Chemiker gefordert werden könnte.

LX.

Ueber einige scheereritähnliche Verbindungen.

Von

FORCHHAMMER.

(Aus der *Oversigt over det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbeider; Aaret 1839.*)

Die Fichten in unseren sumpfigen Gegenden haben schon früher die Aufmerksamkeit der dänischen Gesellschaft der Wis-

*) S. Poggend. Ann. Bd. VIII. 398.

senschaften auf sich gezogen und sind Gegenstände einer Preisfrage gewesen, für deren Beantwortung Hr. Cand. Steenstrup den Preis gewann. Durch die Untersuchungen, welche dieser junge Naturforscher in dieser Hinsicht in den Sümpfen bei Holtegaard angestellt hat, fand er eine Substanz, welche schon früher durch dänische Gelehrte beobachtet wurde und von welcher sich Proben von demselben Fundorte in der Mineraliensammlung der Universität fanden, wahrscheinlich von dem hochverdienten Mitgliede der Gesellschaft, Hrn. Prof. Schumacher eingesendet. Prof. Forchhammer hielt diese Substanz für Scheererit, ein ähnliches Harz, welches in dem fossilen Holze in einem torfartigen Braunkohlenlager bei Uznach in der Schweiz gefunden wird; aber durch die chemische Untersuchung ergab sich, dass 2 Substanzen in unseren fossilen Fichtenstämmen ausgeschieden vorkommen und dass keine von ihnen mit dem Scheererit nach der Analyse von Kraus übereinstimmt.

Tekoretin nennt der Verfasser die eine dieser 2 Substanzen, welche in grossen *hemiprismatischen* Krystallen krystallisirt, bei 45° C. schmilzt und ungefähr beim Kochpuncte des Quecksilbers siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, selbst wenn derselbe bis zum Kochen erhitzt wird. Bei 5° C. löst Alkohol von 88 Tr. nur 0,23 davon auf, also etwa $\frac{1}{400}$. Die Formel des Tekoretins ist $C_5 H_9$ und es besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff. Das Phylloretin ist gleichfalls ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen Blättern, deren Krystallsystem sich nicht bestimmen lässt. Sein Schmelzpunct ist bei 86—87° C., sein Kochpunct ungefähr der des Quecksilbers. Es ist etwas leichter in Alkohol löslich als Tekoretin.

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist:

	Versuch I.	Vers. II.		Nach den Formeln $C_{20}H_{24}$	$C_{20}H_{25}$	$C_{20}H_{26}$
C	90,22	90,12	90,70	91,08	90,74	90,41
H	9,22	9,26	9,30	8,92	9,26	9,59
Verlust	0,56	0,62.				

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist also wahrscheinlich:

$$C_{20} H_{25} = C_4 H_5.$$

Diese beiden Substanzen finden sich in den Intercellular

gen des Baumes vereinigt, zwischen Holz und Rinde, kurz agt überall, wo im Baume eine Höhlung gewesen ist, in lcher sie sich haben ansammeln können. Sie bilden wirke kleine Gangausfüllungen, und da sie sich nicht mit dem htigen Boloretin und Xyloretin vereinigt finden, ist es im hsten Grade wahrscheinlich, dass sie sublimirt sind; sie sind aus Terpentinöl = $C_{20}H_{32}$ durch eine andere Vertheilung Bestandtheile gebildet.

$$< \begin{cases} C_{20} \\ H_{32} \end{cases} = \begin{cases} C_{220} \\ H_{352} \end{cases} \begin{cases} C_{80} \\ H_{100} \end{cases} = 4 \times C_{20}H_{25} \text{ Phylloretin}$$

$$\begin{cases} C_{140} \\ H_{352} \end{cases} = 7 \times C_{20}H_{36} \text{ Tekoretin.}$$

Tekoretin ist ein Terpentinöl-Hydrür.

Keine dieser beiden Substanzen geht chemische Verbingen ein, aus welchen ihre Atomenzahl bestimmt werden nte. Sie nehmen beide Chlor auf und geben dabei Wastoff ab. Das Tekoretin giebt auf diese Weise 2 Verbindun-, welche zu trennen, so dass ihre Zusammensetzung mit auigkeit angegeben werden könnte, dem Verf. bis jetzt nicht lückt ist. Die eine ist vielleicht $C_4 H_3 Cl$, die andere $H_{16} Cl_2$. Die Verbindungen des Phylloretins hat der Verf. nicht untersucht.

Wenn man das fossile Fichtenholz mit Weingeist extrahirt die Lösung eindampft, so erhält man eine braune Flüssig-, welche, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, nur in Aether lweise gelöst werden kann. Die braune ätherische Flüssigsetzt bei langsamer Verdampfung eine Menge Krystalle ab, che durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss alten werden können. Der Verf. nennt diesen Stoff Xylo-. Die Krystalle desselben scheinen dem prismatischen Sy- anzugehören. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber t in Wasser. Es schmilzt bei 165° C.

Seine Zusammensetzung, wenn es bei 100° getrocknet d, ist:

				At.	Ber.
C	79,09	78,57	78,94	40	78,76
H	10,93	10,81		68	10,92
O	9,98	10,62		4	10,32.

Xyloretin-Silberoxyd, bei 100° getrocknet, besteht aus:

		At.
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] $H_{18} O_4$. und es unter[illegible] [illegible] Analyse, durch [illegible]

[illegible] wenn mit Kalium geschmol[illegible] sich eine Verbindung [illegible] Wenn man Xylore[illegible] getrocknet wurde, so [illegible] es anfängt sich zu bräu[illegible] Xyloretins ist des[illegible] und seine Verschiedenheit von [illegible] 1 At. Sauerstoff weni[illegible] enthält.

[illegible] findet sich eine Torf[illegible] es ist diess gleich[illegible] weiche sich durch ihre [illegible] und von den Einwohnern [illegible] Kennelkohle in Eng[illegible] starkem Alkohol auskocht [illegible] so scheidet sich bei der [illegible] welches durch wiederholte [illegible] Es krystallisirt nicht, son[illegible] erkaltenden Flüssigkeit [illegible] des fossilen Fich[illegible] erhalten, und man findet es [illegible] erdige Substanz in hoh[illegible] Verhältnisse, in Verein[illegible] machten es sehr wahrschein[illegible] auch von fossilen Fich[illegible] müssten es die Fichtenna[illegible] den der Verf. wegen [illegible] genannt hat. Hr. Steens[illegible] den Lyscklyn mit dem [illegible] die Zellen der Fichten[illegible] sich schon in den frischen

deln gebildet, und der Verf. glaubt beobachtet zu haben, dass ne Menge gegen den Winter zunimmt; im Frühjahr fand er er als im Sommer und die grösste Menge erhielt er aus Tanzweigen, welche zur Weihnachtszeit abgehauen waren. Das oretin von frischen Tannennadeln schmolz bei 75° und das abgefallenen Nadeln bei 76¼°; Boloretin aus dem Lyseklyn molz dagegen erst bei 79,4° C.

Die Analyse des Boloretins von frischen Tannennadeln ergab:

	At.	Ber.	
11,01	66	10,92	
81,59	40	81,12	wahrscheinl. Formel $C_{40}H_{64}O_2 + H_2O$.
7,40	3	7,96	

Das Boloretin des Lyseklyn scheint dieselbe Zusammensezg zu haben, doch behält sich der Verfasser vor, seine Anen hierüber bekannt zu machen, sobald er sie wiederholt hat, es nicht geglückt ist, den Stoff hinlänglich rein zu erhal-

Die Zusammensetzung des Boloretins ist dieselbe wie die Betulins nach Hess, mit welchem es auch alle Eigenften gemein hat, mit Ausnahme des Schmelzpunctes von °. Das Boloretin ist dadurch interessant, dass es eine Verung ist, zu welcher die Holzarten leicht übergehen und iche den zerstörenden Einwirkungen am längsten widersteht. erdige Retinasphalt von der Wetterau ist Lyseklyn, der inasphalt von Bovey enthält eine Quantität eines ähnlichen fes, welcher sich pulverförmig absetzt, wenn eine alkoho-e Auflösung abgekühlt wird. Ein ähnlicher Stoff macht ei-mehr oder weniger grossen Bestandtheil alles Bernsteins aus.

Bei der Behandlung des eingetrockneten alkoholischen Exts des fossilen Fichtenholzes, aber besonders von dessen de, durch Aether, bleibt eine braune, in Aether unlösliche stanz zurück, die aber von Alkohol gelöst wird. Der Verf. nte sie Pyrrhoretin, bis er fand, dass es eine chemische bindung von Boloretin und der Humussäure des Torfes sei. se Verbindung wird zersetzt, wenn man sie in Weingeist 90% auflöst und so viel Aether hinzusetzt, als die Flüskeit aufnimmt, ohne unklar zu werden, und darauf eine conirte Lösung von Ammoniak hinzusetzt. Hierdurch wird mussaures Ammoniak gefällt und Boloretin bleibt aufgelöst. Die mussäure scheint in dieser Verbindung dieselbe zu sein, wie die

des Torfes. Der Verf. fand dafür die Formel $C_5H_5O_3 = C_{50}H_{50}O_{30}$, und für die Verbindung derselben mit Kupferoxyd $C_{50}H_{50}O_{30}Cu + H_4O_2$. Sie ist verschieden von Malaguti's Humussäure, deren Formel C_2H_2O ist, ferner von Peligot's Humussäure, welche $C_{27}H_{28}O_6$ zur Formel hat, und von einer vierten Art Humussäure, welche der Verf. durch die Einwirkung stark kochender Salpetersäure auf organische Substanzen erhalten hat. Die verschiedenen Arten von Humussäure scheinen dem Gerbstoffe auch darin ähnlich zu sein, dass sie leicht mit anderen organischen Stoffen Salzverbindungen eingehen, deren Natur nur mit Schwierigkeit entdeckt werden kann.

Aus verschiedenen Ursachen kann der Verf. noch keinen vollständigen Ueberblick über diese Arbeit geben. Es ist nämlich sehr schwierig, die verschiedenen Stoffe rein zu erhalten, und selbst wenn man sie von anderen Holzarten befreit hat, bilden sie leicht, und zwar unter Umständen, welche noch nicht vollständig erklärt sind, Alkoholate und Hydrate, durch welchen Umstand die Analysen sehr unsicher werden. Wenn z. B. Tekoretinkrystalle geschmolzen werden, bevor aller Weingeist verdampft ist, bindet es diesen so stark, dass nichts von demselben beim Kochpuncte des Wassers weggeht; aber wenn die Masse abgekühlt wird, entwickelt sich beim Beginn der Krystallisation ein sehr starker Alkoholgeruch.

LXI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. u. Chem. v. Pogg. 1840. No.

Entdeckung der arsenigen Säure in dem olivinähnlichen aus dem Meteoreisen von Atacama und Krasnojarsk. Von Rumler.

Ueber den Antigorit, ein neues Mineral. Von E. Schweizer.

Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit (Schluss). *Erläuterungen.*

Natrongehalt des Petalits.

Repert. d. Pharm. v. Buchner. 2. Reihe. Bd. XXI. Heft 1

Die Mineralquelle zu Szczawnica im Königreiche Gallizien, chemisch untersucht von Torosiewicz.

Chem. Untersuchung der Brayera anthelminthica. Von Wittstein

Chem. Untersuchung der Datteln. Von H. Reinsch.

LXII.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag., April 1840. p. 297. Mai p. 426.)

(Fortsetzung der Bd. XIX. S. 417 abgebrochnen Abhandlung.)

Ich werde jetzt eine andere Wirkung saurer Körper auf sen beschreiben, welche viel Aehnlichkeit mit der hat, welche das Seewasser darauf äussert.

Ich goss auf ein in einer Tasse befindliches Stück sehr eichen Rasirmesserstahles von der Gestalt eines Parallelepipe- ns concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Nachdem die Wir- ng grösstentheils aufgehört hatte, wechselte ich die Säure gen frische Säure um, und alle sichtliche Wirkung dieser en Säure hatte den nächsten Tag aufgehört. Die Tasse fast 2 Monate lang in diesem Zustande gelassen, ohne werden. Nach dieser Zeit fand ich das Stück Stahl eine nach unverändert, umgeben von einem Ringe Bodensatzes, welcher etwa einen Viertelzoll von dem- entfernt war. Dieser Ring, welcher ungefähr drei Vier- zoll breit war, bestand aus Strahlen, welche nach dem Mit- puncte der Tasse gingen und kaum einige Verbindung unter nander hatten. Das entgegengesetzte Ende des Stahlstückes, elches im magnetischen Meridian lag, war mit faserigen Bün- eln von dem schwarzen Bodensatze wie der Pol einer in Ei- senfeilspäne getauchten Magnetnadel bedeckt. Ich goss die üssigkeit ab, um das zurückbleibende Stahlstück zu waschen d es von seiner schwarzen Bedeckung zu befreien. Als ich aber berührte, fand ich es in eine weiche schwarze, bild- me Substanz verwandelt. Der Luft ausgesetzt, tauschte sie

bald seine schwarze Farbe gegen eine braune um und zog a schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, bis es fast flüssig wur Erhitzte Chlorwasserstoffsäure schien nicht darauf zu wirke Salpetersäure entwickelte zuerst Stickstoffoxydgas und verwa delte es in eine braune breiartige Masse von grösserem Vo men. Siedende Salpetersalzsäure löste diese fast ganz auf. E schmolz vor dem Löthrohre nach Entwickelung reichlic Dämpfe zu einem Kügelchen von kieselsaurem Eisenoxyd, we ches auf den Magnet stark wirkte. 20 Gran davon, mit chro saurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, entwickel kohlensaures Gas, Stickstoff und Wasser. Der grösste Th bestand aus Eisen und es fand sich nur eine Spur von Kiese erde, so dass dieselbe nicht gewogen werden konnte.

Diess führt mich auf die Betrachtung einer sonderbar Erscheinung, welche in der Unempfindlichkeit des Eisens g gen die Wirkung der Salpetersäure unter gewissen Umstäd besteht. Bisher hat diese Erscheinung so viel Aufmerksamk erregt und ist einer elektrischen Unthätigkeit des Eisens selb oder einem Häutchen von Wasserstoff oder Wasserstoffsupe oxyd, welches die Oberfläche des Eisens schützt, zugeschrieb worden. Wir haben gesehen, dass, wenn eine beträchtlic Masse Eisen von Säuren angegriffen wird, ein schwarzes Sk immer zurückbleibt, welches beim Aussetzen an die Luft sch seine Farbe verändert. Wir haben ferner gesehen, dass eisen, welches eine Mischung von Kohlenstoffeisen und ist, von der Chlorwasserstoffsäure sogar blos auf der Oberflä angegriffen wird, d. h. sobald die Oberfläche mit einem Hä chen von diesem schwarzen oder braunen Rückstande über gen ist, welchen ich bald genauer beschreiben will, alle W kung der Säure und alle Entwickelung von Wasserstoffgas d Anscheine nach aufhören. Aus dem letzteren Versuche er hen wir aber, dass mit der Zeit immer eine unsichtbare W kung stattfindet, durch welche die Masse des Eisens langs zersetzt wird, und dass der Rückstand eine verschiedene G stalt annimmt, je nach der Concentration oder den verschied nen chemischen Eigenschaften der Säure selbst.

Wenn die Flüssigkeit, in die das Eisen eingetaucht ist, fr Säure enthält, hört die Zersetzung des Wassers auf, sobald Eisen mit einem Häutchen bedeckt ist, welches die innige B

hrung des Eisens mit der Säure verhindert und blos eine absonderte Molecülarberührung zwischen dem Eisen und der äure gestattet.

Wenn die Flüssigkeit viel freie Säure enthält, nachdem e Entwickelung von Wasserstoff aufgehört und die Luft freien utritt dazu hat, so ist der Rückstand, nachdem die darauf lgende unsichtbare Wirkung aufgehört hat, mehr oder weniger bildsam. Wenn die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure thält und die Luft ausgeschlossen ist, so bildet sich ein basisches Eisenchlorür, indem die Flüssigkeit blos das Eisencarburet angreift und das Schwefeleisen-Siliciumcarburet und die öheren Verbindungen des Kohlenstoffes mit Eisen als Skelet urücklässt. Eine ähnliche Wirkung findet statt, wenn die Auflösungen blos Chlormagnesium und Chlornatrium enthalten. Wenn e Luft Zutritt hat, so wird das Metall durch die in der Flüssigkeit enthaltene Luft oxydirt und bildet unveränderlich basische alze mit den aufgelösten Chloriden, die, wenn sie weggewaschen erden (wie es der Fall ist, wenn Eisen in Seewasser getaucht ird), das Skelet von Eisencarbureten, Siliciumcarbureten u.s.w. urücklassen, das vermöge seiner sehr schwammartigen Natur in einen Poren beim Aussetzen an die Luft eine grosse Menge tmosphärischer Luft condensirt und zusammenpresst. Ein Theil es Eisens oxydirt sich, und wenn das Eisen in sehr grossen lassen vorhanden ist, so steigt die Temperatur gewöhnlich bis um Siedepunct.

Die Wirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Säure nd Wasser auf eine Auflösung von Chloriden bietet einen der älle von chemischer Zersetzung dar, bei welchem 2 oder mehr hemische Körper blos vermöge der Anwesenheit eines andern Körpers, welcher während der ganzen Zersetzung ganz unverändert bleibt, eine neue chemische Verbindung eingehen. Berzelius erklärte diess durch eine neue Kraft, welche er katalytische Kraft nannte. Ich werde mich an einem andern Orte (in meiner Theorie von der Wirkung der chemischen Kräfte) bemühen zu beweisen, dass in der That keine chemischen Verbindungen von 2 Körpern stattfinden, ohne die katalytische Anwesenheit eines dritten, oder dass alle chemischen Verbindungen und Zersetzungen durch katalytische Kraft bewirkt werden.

Alles Gusseisen zeigt beim Auflösen in Säuren, wenn nur die Stücke ihre Gestalt nach Aufhören der Wirkung beibehalten, nachdem es auf einem Filter gewaschen worden ist, dieselbe Eigenschaft, Luft in seinen Poren zu condensiren und die Temperatur durch die Oxydation des in einem niedrigern Zustande von Kohlung gebliebenen Eisens zu erhöhen. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure, so bildet sich sehr bald ein basisches Salz, und wo der Zutritt der Luft während des Fortschreitens der Auflösung gehindert ist, oxydirt sich der Rückstand, wenn er auf ein Filter gebracht wird, ausserordentlich schnell und ein Eisenoxydhydrat geht mit dem Wasser durch das Filter, selbst nachdem es eine Woche lang unablässig gewaschen wurde. Aehnliche, oft höchst interessante Resultate werden durch eine eigenthümliche Art von chemischer Wirkung erhalten, wo ein Körper sich langsam von anderen abscheidet, indem er sich mit einem dritten verbindet, ohne die zurückbleibenden Theile der Verbindung vollkommen in Freiheit zu setzen, und sie in den Stand setzt, die verlornen Körper durch ein anderes chemisches Aequivalent zu ersetzen, oder ihren Molecülen zu gestatten, ihrer eigenen Anziehungsrichtung zu folgen und nach dem Freiwerden einen neuen eigenthümlichen Körper für sich zu bilden.

Die Wirkung der Körper in ihrer äussersten Molecülarzertheilung ist ganz anders, als wenn ihre Molecüle hinlänglich beweglich gewesen wären, um nach dem Abscheiden ihren eigenen gegenseitig anziehenden Kräften zu folgen und sie in einem Mittelpuncte zu neutralisiren.

Ein Körper, dessen chemische Kraft durch einen andern neutralisirt wurde, befindet sich, wenn ihm jetzt dieser neutralisirende Körper entzogen ist, ohne dass seine Molecüle hinreichende Freiheit haben, ihren Kräften gegenseitiger Anziehung zu folgen, und er auf einmal in Freiheit gesetzt wird, in dem Zustande eines Körpers, der von einer Atmosphäre von Elektricität umgeben ist und sich in einem verschiedenen Verhältnisse und Zustande von Tension gegen die umgebenden Körper befindet.

Dieses Verhältniss ist bei allen Körpern sichtbar, die unter solchen Umständen mit anderen in Berührung gebracht werden. Der Fall, dass Eisen bei einer niedrigen Temperatur durch ei-

en Strom Wasserstoffgas reducirt wird, ist wohl bekannt. Folende Thatsache scheint es weniger zu sein. Ein Stück gehämmertes oder gewalztes Schmiedeeisen, bis zum Weissglühen erhitzt, zeigt, wenn Wasser darüber gegossen ist, eine sehr schwache zersetzende Kraft gegen das Wasser. Denken wir uns nun eine ähnliche Masse Eisen aus dem Puddlingsofen genommen, das gerade so weit gediehen ist, um gehämmert werden zu können, und man gösse ein Becken Wasser darauf. Kein zischendes Geräusch ist zu bemerken, keine Bildung von Dampf sichtbar *), und das Wasser wird auf einmal zersetzt, indem die Flammen des Wasserstoffes die bis zum Weissglühen erhitzte Masse umhüllen und sehr oft 4 oder 5 Fuss hoch steigen. Ich brauche kaum zu bemerken, dass, wenn das Eisen aus dem Puddlingsofen genommen wird, es sich in demselben Zustande wie mit Säuren behandeltes Eisen befindet. Ein Skelet jedes Kornes von Gusseisen bleibt zurück, blos mit dem Unterschiede, dass bei Eisen, das mit Säure behandelt wurde, elektro-positive Metalle zum Theil aus der Verbindung entfernt wurden, dass aber bei Behandlung von Gusseisen in einem Puddlingsofen die relativen elektro-negativen Körper dafür genommen werden, ohne das mechanische Gewebe zu zerstören. Einige Hammerschläge zerstören diese Eigenschaft des weissglühenden Eisens.

Wenn ein Bestandtheil eines zersetzten Körpers von einem andern in einem festen Zustande durch chemische Wirkung abgeschieden wird, so bleibt der auf diese Weise abgeschiedene Körper niemals in demselben Zustande, in welchem er sich befand, als er einen entsprechenden Theil eines andern Körpers bildete, und jeder auf einmal durch chemische Wirkung frei gewordene Körper, so dass seine Molecüle vollkommene Freiheit haben, verbindet sich mit anderen Körpern oder nimmt eine neue Gestalt von sehr verschiedener Beschaffenheit an, in der die aus Flüssigkeiten abgeschiedenen Niederschläge erscheinen.

---

*) Ueber die plötzliche Bildung von Dampf durch bis zum Rothglühen oder Weissglühen erhitzte Frischschlacke, Eisenoxyd und Schmiedeeisen erwähnte ich einige merkwürdige Beispiele in meiner Abhandlung über die Verwandlung des Wassers in Dampf bei höheren Temperaturgraden u. s. w. in dem *Mechanics Magazine T. XXX. pag. 138, 294* u. *339*.

In meiner Theorie der Wirkung chemischer Kräfte werde ich mich bemühen zu zeigen, dass eins der ersten Principien bei der Bildung der Producte des thierischen Lebens in der That blos eine Wirkung der vorher erwähnten chemischen Kräfte unter verschiedenen Umständen ist, welche sich ganz kurz so ausdrücken lassen: ausserordentlich feine Zertheilung (Molecülarscheidung) während einer ununterbrochenen Bewegung.

Wenn sehr graues Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so ist der Rückstand eine weisse Substanz, welche mit schwarzen Schuppen von Graphit gemengt ist, die Karsten als mechanisch mit der Masse des Eisens vor der Auflösung gemengt betrachtet und die sich von dem schwarzen Niederschlage unterscheidet, der sich von weissem Gusseisen abscheidet und ein dunkles erdiges Aussehen hat. Wenn aber dieses sogenannte dunkle und erdige Pulver von weissem Gusseisen durch eine ziemlich verdünnte Säure erzeugt wird und, wenn es noch in der Flüssigkeit schwebt, unter einem gewissen Gesichtswinkel betrachtet wird, so scheinen alle kleinen Theilchen, wie wir in Zukunft bemerken werden, gleichfalls aus Schuppen zu bestehen, welche das Licht mit derselben Kraft wie die Schuppen des Graphits reflectiren, indem ihr einziger Unterschied von ihnen in einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung besteht. Sie lassen sich daher leichter zersetzen und sind vermöge ihrer weicheren Natur geneigt, etwas fester an einander zu hangen, in welchem Zustande ihre schuppige oder blättrige Natur sich nicht so leicht entdecken lässt.

Um die relativen Verbindungen der Elementarbestandtheile der verschiedenen Sorten von käuflichem Eisen zu bestimmen, ist die Behandlung mit Säuren unerlässlich, und ich ziehe die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure allen andern vor.

Die Menge und zum Theil die Beschaffenheit der verschiedenen Verbindungen, welche durch Behandlung des Eisens mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, hängt grossentheils von der Dichtigkeit der in chemische Berührung gebrachten Körper, oder, mit andern Worten, von ihrem specifischen Gewicht ab.

Wenn Eisensorten von verschiedenem spec. Gew. in Chlor-

erstoffsäure von demselben spec. Gew. aufgelöst werden, aben die Rückstände ein verschiedenes Aussehen.

Wenn Feilspäne von schwedischem Eisen *(double bullet* von 7,810 spec. Gew. in Chlorwasserstoffsäure von 1,196 Gew. in Vergleich mit englischem Eisen von 7,60 spec. . aufgelöst wird, so erscheint der Rückstand des schwe- hen Eisens in deutlichen, schweren grauen Schuppen, der englischem Eisen in braunen flockigen Lappen, die zum l auf dem Boden des Fläschchens zurückbleiben und zum l in der Flüssigkeit schweben. Ist aber das spec. Gew. Säure grösser, so nimmt der Rückstand von schwedischem n dasselbe Aussehen wie das englische an, und so im um- hrten Falle. Dieser Umstand erklärt es, warum aus eng- hem Eisen verfertigte Anker, obwohl zäher als die aus edischem Eisen, fast zweimal so schnell durch die Wir- g des Seewassers zerstört werden.

Dieselbe Regel gilt, wenn Eisen mit anderen chemischen entien auf trocknem Wege behandelt wird. Zum Beispiel denselben Hitzegraden, bei welchen Schmiedeeisen von 7,4 . Gew. sich mit der grössten Menge Kohlenstoff, die für elbe erforderlich ist, um flüssig zu werden, verbunden hat, t schwedisches Eisen von 7,7 spec. Gew. (genannt *Hoop L.*) von 7,8 spec. Gew. *(double bullet iron)* gerade zu kry- lisiren an, bildet Stahl und nimmt ein geringeres spec. Gew. 7,5 an.

Die Menge der Rückstände des Eisens von derselben Art t in einem sehr merkwürdigen Verhältnisse zu dem spec. w. der Säure, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt, in der verschiedene Menge von Rückständen von 25 Gran Walli- Eisen aus den Eisenwerken von Mansteg von 7,407 spec. w. angegeben ist.

Gew. der Säure.	Rückstand.	Schwefelblei.
1,160	6,770	1,73
1,140	9,244	1,71
1,103	13,711	1,703.

Mottled-Eisen aus den Eisenhütten zu Alais, Departement Gard im südlichen Frankreich:

von mattem graphitähnlichem Glanze; das schuppige Ansehen sehr entwickelt, leicht zerbrechlich, von etwas geringer Zähigkeit, wobei ein ähnlicher Ton wie beim Schlagen von reinem Zinn vernommen wurde. Immer noch liess es sich aber nur mit Schwierigkeit fein pulvern. Sein spec. Gew. war 6,898.

(C) Eisen von Creuzot im Departement Saone und Loire. Es wird aus Sumpfeisenerz und einem Gemenge von braunem Eisenerz von verschiedenen Qualitäten und etwas Frischschlacke bereitet. Kalte Luft wurde angewendet. Der Bruch ist grau und erdig, Härte beträchtlich, spröde, lässt sich nicht hämmern. Sein spec. Gew. ist 7,378.

35 Gran Eisen (A) und (B) wurden in kleinen Stücken in 2 Retorten gebracht und 4 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,1[illegible] darüber gegossen. Der Hals der Retorte stand mit 2 Woulf'schen Flaschen in Verbindung, die mit einer neutralen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 62° F. angefüllt waren. Kaum war die Säure auf das Eisen (B) gegossen worden, als das ganze gepulverte Eisen unter etwas heftiger Gasentwickelung auf die Oberfläche der Säure aufstieg. Kurze Zeit nachher nahm die Säure eine gelbe Farbe an, und der käseartige weissliche Schaum nahm jeden Augenblick auf der Säure während der Entwickelung von Wasserstoffgas zu und füllte fast den ganzen oberen Theil der Retorte an.

In den Woulf'schen Flaschen setzten sich schnell deutliche glänzende Schuppen von Schwefelblei ab. Das aus der letzten Flasche entweichende Gas hatte in äusserst geringem Grade den Geruch des durch Säuren und Eisen entwickelten Wasserstoffgases, wirkte aber nicht mehr auf eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit war den nächsten Tag undurchsichtig, besass eine hellgraue Farbe und entwickelte immer noch Gas.

Die Gasentwickelung vom Eisen (A) hatte lange zuvor aufgehört. Das Eisen (A), oder das weisse walliser Eisen, bildete gleichfalls auf der Oberfläche der Säure eine käseartige Substanz, seine Farbe war dunkelgrau und näherte sich dem Schwarzen und die darunter befindliche Flüssigkeit besass auch eine undurchsichtige dunkelgraue Farbe.

Das in der Woulf'schen Flasche gebildete Schwefelblei war nicht schuppig wie das von dem grauen Eisen, sondern

lich einer dunkelbraunen fettigen, zähen Masse, machte die ganze Flüssigkeit trübe und setzte sich erst 2 Tage nachher. Die Masse in der Retorte war alsdann dunkelgrau und hatte einen etwas helleren Bodensatz.

Der Rückstand vom grauen französischen Eisen (B), welcher auf ein Filter gebracht und ununterbrochen mit siedendheissem destillirtem Wasser gewaschen wurde, hatte ein seifenartiges fettiges Ansehen und nach dem Trocknen ein graueisses flockiges Aussehen. So oft ich frisches Wasser auf das Filter goss, fing die bereits zusammengefallene Masse wie ein Schwamm anzuschwellen an und erfüllte fast das ganze Filter. Dieser Rückstand, bei einer Temperatur von 212° F. getrocknet, wog 5,53 Gran und hatte ein äusserst helles Ansehen, ähnlich der bei Mineralanalysen abgeschiedenen Kieselerde.

Auf 2,1 Gran Pulver wurden in eine Röhre 5 Drachmen concentrirtes Aetzammoniak gegossen, die Röhre mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in den wie gewöhnlich eine in S-Form gekrümmte gläserne Röhre befestigt wurde. Es erfolgte eine heftige Gasentwickelung in ausserordentlich kleinen Blasen, die erst nach 24 Stunden aufhörte. Das Pulver lag auf dem Boden der Röhre in linsenförmigen Haufen von grauer Farbe. Das entwickelte Gas, über Wasser gesammelt, maass bei 65° F. und 29,35 Barometerstand 0,605 Cubikzoll, nach der Correction für Wasser 0,586 Cubikzoll. Es war, mit Ausnahme geringer Spuren von Sauerstoff und Stickstoff von der in der Röhre zurückbleibenden Luft, *reines Wasserstoffgas*.

Der Inhalt der Röhre wurde auf ein Filter gebracht, sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und die Flüssigkeit nachher bis zur Trockne in einem Platintiegel abgedampft. Dieser trockne Rückstand war vollkommen weiss. Blos in der Ecke des Tiegels hatte sich etwas braune Substanz angesammelt, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Art von Humin. Dieser trockne Rückstand wog 0,3 Gran, war nach dem Glühen völlig weiss und hatte 0,08 Gran verloren. Er löste sich in Chlorwasserstoffsäure auf, liess Kieselerde zurück, welche ich nicht wägen konnte, und kohlensaures Ammoniak gab einen mit Kieselerde gemengten Niederschlag von Thonerde.

Folglich würden 5,53 Gran 0,298793 Gran Aluminium e[illegible] halten haben. Um 0,0188 Wasserstoff zu erklären, müss[illegible] wir 0,440893 Aluminium haben. Durch die Analyse fand [illegible] 0,352583. Jedoch mag bei Abscheidung der Thonerde von [illegible] Phosphorsäure ein Theil, mit der Säure verbunden, zurückg[illegible] blieben sein.

Der graue mit Ammoniak behandelte Rückstand betrug n[illegible] dem Trocknen und Wägen 1,82 und hatte daher 0,28 Gr[illegible] verloren, d. h. 0,02 Gran weniger als das Gewicht der erh[illegible] tenen Thonerde betrug. Diese ausserordentliche Entwickelu[illegible] von Wasserstoffgas findet bei allen Rückständen von mit he[illegible] ser oder kalter Luft bereitetem grauem Eisen statt, aber [illegible] dem ersteren mehr als dem letzteren, und vollkommen wei[illegible] Eisen entwickelt durchaus kein Gas. Jedoch giebt weisses E[illegible] sen, welches sich fast dem grauen Eisen nähert, immer Sp[illegible] ren von Wasserstoff.

Es fragt sich nun, wodurch diese ausserordentliche Z[illegible] setzung von Wasser bewirkt wird. Wir kennen keinen ande[illegible] Körper, der als Rückstand nach der Behandlung mit Säuren d[illegible] Vermögen besitzt, Wasser bei Anwesenheit von Ammoniak [illegible] zersetzen, als Aluminium, und da das Ammoniak wirklich Th[illegible] erde aufgelöst hatte, was blos der Fall ist, wenn es mit d[illegible] metallischen Basis der Thonerde zusammentrifft, so können [illegible] mit Sicherheit schliessen, dass die ausserordentliche Entwick[illegible] ung von Gas blos durch die Anwesenheit des Aluminiums b[illegible] wirkt wurde.

Die Aetzkalilauge zersetzt gleichfalls die grauen Rück[illegible] stände, aber blos bei einer höheren Temperatur, und dann fin[illegible] eine Art von geringer Explosion statt und die Flüssigkeit wi[illegible] mit einiger Heftigkeit aus dem Tiegel geworfen.

Der Rückstand dieses grauen Gusseisens, durch ein M[illegible] kroskop betrachtet, scheint aus weissen gallertartigen, durc[illegible] sichtigen Klümpchen zu bestehen, welche gemeiniglich um e[illegible] nen Mittelpunct herumliegen, welcher aus matten schwar[illegible] Flocken und einer Schuppe besteht, die zuweilen wie Gra[illegible] glänzt, aber eine mehr silberartige Weisse besitzt. Das G[illegible] menge dieser Schuppen und der weissen Klümpchen giebt d[illegible] Pulver für das unbewaffnete Auge das Aussehen, als besä[illegible] es eine graue Farbe. Diese Schuppen bleiben nach der B[illegible]

[illegible]ung mit Ammoniak zurück, obgleich sie dem Anscheine [illegible] ganz und gar nicht abgenommen und blos etwas von ih[illegible] Glanze verloren haben. Die schwarzen Flecken verschwin[illegible] zuweilen ganz.

1,72 Gr. des zurückbleibenden grauen Pulvers aus dem [illegible]er gebracht und geglüht, verloren 0,203 und schienen hin[illegible]lich des Aussehens keine Veränderung erlitten zu haben, [illegible]enommen, dass sie etwas umfänglicher und flockig wurden. Chlorwasserstoffsäure zog 0,036 Eisenoxyd aus.

1,32 Gr. dieses von Eisenoxyd befreiten Rückstandes wur[illegible] mit ihrem fünffachen Gewichte von kohlensaurem Natron [illegible]engt und geglüht. Nach dem Erkalten war der Deckel des [illegible]gels mit grünen Tropfen von mangansaurem Natron bedeckt, [illegible] auf dem Boden war die in Fluss gekommene Masse kry[illegible]sirt, indem sie an den Rändern vollkommen weiss war, in [illegible] Mitte aber einen schmuzig-gelben Fleck hatte.

Ich schied auf die gewöhnliche Weise ab:

Kieselerde	0,968
Eisen und Mangan	0,676
Verlust (von Kohlenstoff)	0,281
	1,320.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn, statt das zurück[illegible]bende Pulver mit dem Alkali zu schmelzen, es in einer Auf[illegible]ng von Aetzkali und stark concentrirter Lauge gekocht [illegible]de. Das Silicium wird von dem Kali und Eisen aufge[illegible]men, und Mangan, gemengt mit kohliger Substanz, bleibt in [illegible]ärzlich-grünen umfänglichen Flocken auf dem Filter zu[illegible] und oxydirt sich sehr schnell.

35 Gr. desselben Metalles, auf die gewöhnliche Weise ana[illegible]t, gaben:

Silicium	1,702530	= 4,86430
Aluminium	0,352538	= 1,00738
Mangan	0,262960	= 0,75130
Phosphor	0,189000	= 0,54000
Schwefel	0,062110	= 0,17740
Kohlenstoff	1,183000	= 3,38000
Eisen	31,152607	= 89,00740
Verlust	0,095210	= 0,27222
	35,000000	100,00000.

Die weissen durchsichtigen Klümpchen sind ohne Zweifel Kieselerde. Vor dem Löthrohre schmolzen sie mit Natron zu einem durchsichtigen Kügelchen, indem sie zugleich schwarze Graphitschuppen abgaben. Beim Schmelzen mit mikrokosmischem Salze wird, wie gewöhnlich, ein Geripp von Kieselerde abgeschieden. Nach Entziehung der Kieselerde bleibt nichts zurück als eine geringe Menge von Eisen und Mangan, und der Verlust beträgt, wie bereits gezeigt wurde, 0,281, was sich bei 35 Gr. Eisen auf 1,17 beläuft. Die wirkliche Menge Kohlenstoff war, wie wir sehen, 1,183, und daher können wir mit Sicherheit annehmen, dass der Verlust Kohlenstoff war. Die Graphitschuppen, durch eine Auflösung von Aetznatron von der gallertartigen Kieselerde befreit und wie Graphit nach der Angabe im Anfange dieser Abhandlung analysirt, hatten dieselbe Zusammensetzung wie der Graphit (B).

Ich muss hier bemerken, dass bei den von der Aussenseite derselben Eisenmasse abgebrochenen Stücken blos Spuren von Schwefel entdeckt werden konnten, dass ferner das daraus nach meinem Puddlingsverfahren bereitete Schmiedeeisen ausserordentlich weich war und die Eigenthümlichkeit hatte, sich so leicht schweissen zu lassen, dass daraus bereitete Eisenbleche so fest zusammenhingen, wenn man sie etwas zu sehr erhitzte, dass es unmöglich wurde, sie von einander zu trennen. Aber die grosse Menge von Silicium, die in diesem Eisen sich befand, war für die Sohle und die Seiten des Puddlingsofens ausserordentlich zerstörend.

Wir wollen jetzt zu dem Rückstande vom Eisen (B), welches weisses walliser Eisen ist, zurückkehren. Dieser Rückstand wog 6,77 Gr. und hatte eine dunkelbraune Farbe und einen sehr starken unangenehmen Geruch, welcher dem aus dieser Art von Gusseisen erhaltenen Wasserstoffe eigenthümlich ist. Er wurde von dem Magnet stark angezogen und es konnten blos Spuren von Aluminium gefunden werden.''

3,13 Gr. des getrockneten Rückstandes, behutsam in einem gewogenen Platintiegel erhitzt, fingen am Rande ringsum zu glühen an, ehe der Tiegel rothglühend wurde, und das Glühen verbreitete sich von da sehr langsam nach dem Mittelpunkt zu. Der Platintiegel wurde jetzt von dem Feuer entfernt, mit seinem Deckel bedeckt und neben concentrirter Schwefelsäure

ıter einer Glasglocke erkalten gelassen. Sein Gewicht hatte n 0,08 Gran zugenommen und seine braune Farbe hatte sich die schwarze verwandelt. Nachdem der Tiegel wieder über e Lampe gebracht und 10 Minuten lang in Rothgluth erhal- n worden war, so verwandelte sich seine schwarze Farbe in ne schmuzig hellrothe,

sein Gewicht nahm zu um	0,27
nach einer dritten Wiederholung des Glühens	0,02
nach einer vierten	0,05
nach einer fünften	0,00
	0,42.

Die ganze Zunahme von 6,77 Gr. würde daher 0,9084 tragen.

Der Magnet wirkte immer noch so stark auf den Rück- nd wie vor dem Glühen. Als ein Theil dieses Pulvers, 3,55 ., mit Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. in demsel- n Tiegel erhitzt wurde, blieb ein graues Pulver zurück, wel- es dunkelschwarze und weisse Flecken eingemengt zeigte, d wog 0,290 Gr. Nach dem Glühen hatte es um 0,028 Gr. genommen und wurde vollkommen weiss.

Es bestand gänzlich aus Kieselerde, auf die ich 0,1528 Si- ium rechne. Da die schwarzen Flecken verschwanden und um 0,028 Gr. während des Glühens an Gewicht zunahm, können wir schliessen, dass die schwarzen Flecken aus Si- ium bestanden, welches während des Processes sich zu Kie- erde oxydirt hatte.

Die Auflösung hatte ein grünlich-gelbes Aussehen, und chdem sie durch Abdampfen concentrirt und mit destillirtem asser verdünnt worden war, wurde sie mit kohlensaurer Mag- sia gemischt. Der Niederschlag löste sich in Chlorwasser- ffsäure auf, wurde wieder durch bernsteinsaures Ammoniak fällt und gab 2,50 Eisenoxyd = 1,7335 metallisches Eisen. konnte kein Mangan entdeckt werden.

Die filtrirte Flüssigkeit hielt jetzt Eisenoxydul aufgelöst. t Salpetersäure digerirt, mit Ammoniak gefällt, geglüht, wie- r aufgelöst und von Magnesia befreit, gab sie Eisenoxyd = 100 = 0,8901 metallisches Eisen. Dieses Verfahren, das senoxydul vom Eisenoxyd zu trennen, ist nicht ganz genau, d ich erwähne diesen Theil des Processes blos, um zu zei-

gen, dass das Eisen selbst nach dem Glühen als mit Oxyd gemengtes Oxydul zurückblieb. Als ich die Menge des in diesen Auflösungen enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds so genau wie möglich bestimmt hatte, indem ich das Eisenoxyd durch eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelte, und die Menge des abgeschiedenen Schwefels u. s. w. in einem Theile der Auflösung bestimmte und einen andern Theil mit flüssigem aufgelöstem Natrium-Goldchlorid mischte, liess sich aus der Menge des reducirten Goldes die Menge des Eisenoxyduls sehr leicht berechnen, und ich erhielt grösstentheils Zahlen, welche sich einer etwas seltsamen Formel $3\dot{F} + 2\ddot{F}$ näherten. Der durch das entweichende Wasserstoffgas entzogene Kohlenstoff beträgt weit weniger als man allgemein behauptet, und jedes Atom des auf diese Weise verflüchtigten Kohlenstoffes wird zugleich durch Sauerstoff oder zuweilen durch Wasserstoff ersetzt.

Der zurückbleibende Theil des braunen Pulvers = 3,39 wurde gleichfalls in einen Platintiegel gebracht, wie der erste über einer Spirituslampe erhitzt, bis er am Rande ringsum zu glühen anfing, und wurde dann schnell von dem Feuer entfernt. Die vorher glatte Oberfläche des Pulvers auf dem Boden des Tiegels hatte jetzt feine Risse, durch die das Innere des glühenden Pulvers einige Zeit gesehen werden konnte. Seine Farbe wurde nach dem Erkalten dunkler, es hatte aber an Gewicht weder zugenommen noch verloren.

Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. griff dieses Pulver nicht sichtlich an. Aber beim Erhitzen in einem Sandbade wurde die Wirkung der Säure auf einmal sehr lebhaft. Es entwickelte sich eine grosse Menge von Wasserstoffgas, das etwas von dem wohlbekannten Geruche hatte, und ein sammetartiger schwarzer Rückstand von etwas öligem Aussehen blieb zurück.

Sein Gewicht betrug 0,75 Gr. und es hatte daher in der Säure 2,64 Gr. verloren.

Während des Glühens gab es sehr dichte Dämpfe ab, und hatte seine dunkelschwarze Farbe in eine schmutzige röthlich-weisse umgewandelt. Es hatte blos 0,051 Gr. verloren, ungeachtet der dem Anscheine nach starken Entwickelung von Gasen, und wir müssen daher schliessen, dass der schwarze Rück-

ınd Silicium enthielt, das in Austausch gegen die kohlige ıbstanz Sauerstoff aus der Luft aufnahm.

Durch Chlorwasserstoffsäure und bernsteinsaures Ammoniak ırde Eisen nebst einer Spur von Mangan abgeschieden = 32 Gr. = 0,2219 Gr. metallisches Eisen, und Kieselerde = 332 Gr. = 0,1595 Gr. Silicium.

Der ölige Rückstand enthielt daher in 0,6989 Gr.:

Eisen	0,2219	oder Eisenoxyd	0,3200
Silicium	0,1595	oder Kieselerde	0,3320
			0,6520.

Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, aus der das eben ıwähnte weisse Pulver zurückblieb, war farblos wie Wasser. ıch dem Oxydiren durch Salpetersäure wurde Eisenoxyd abschieden = 3,12 Gr., nämlich Eisen 2,163408 und Sauerıff 0,956592. Eisenoxyd wurde von der Kieselerde abgehieden = 0,32 Gr. Das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenyd betrug daher, wie wir sehen, 3,12 Gr. Dagegen betrug r Verlust des Eisens bei dieser Behandlung mit Säuren blos 54. Das Eisen konnte daher weder als Oxydul noch als Oxyd dem Rückstande sein.

Nun wog der erste Rückstand vor dem Glühen 3,13, nach m Glühen 3,55 und enthielt daher:

Kieselerde	0,265
Silicium	0,025
	0,290
Verlust des Eisenoxyduls	3,260
	3,550 Gr.,

elches das Gewicht des zuvor erwähnten Rückstandes ist.

Betrachten wir jetzt die Menge Eisen und Sauerstoff bei r ersten Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd, so finn wir:

		Oxyd:	
sen	1,7335	Sauerstoff	0,766500
		Oxydul:	
sen	0,5869	Sauerstoff	0,173050
talbetrag	2,3204	Totalbetrag	0,939550
icium			0,127306
sgleichen gemengt mit dem Rückstande			0,025000
			0,152306

Latus (Sauerst.)	0,939550
Sauerstoff	0,137694
Totalbetrag des Sauerstoffes vor dem zweiten Glühen	1,077244
Sauerstoff nach dem zweiten Glühen	0,028000
Wir haben daher:	
metallisches Eisen	2,320400
Silicium	0,152306
	2,472706
Sauerstoff	1,077244
Zunahme während des Glühens	0,420000
Unterschied	0,657244
Pulver, vor dem Glühen gewogen, wie bereits angegeben ist	3,130000
Menge der Basen	2,472706
	0,657294

Die Differenz muss dem verflüchtigten Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Stickstoffe zugeschrieben werden.

Wenn wir diese Differenz mit der Differenz zwischen der wirklichen Zunahme des Pulvers während des Glühens und der berechneten Sauerstoffe vergleichen, so finden wir:

die erste Differenz	0,657294
die letzte Differenz	0,657244
	0,000050 Gr.

Diese Differenz ist so ausserordentlich gering, dass wir den berechneten Sauerstoff blos als die wirkliche, an die Stelle von 0,65729 Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgenommene Menge betrachten können. Die Zunahme konnte daher blos 0,420000 betragen, da die zurückbleibende Menge des absorbirten Sauerstoffes = 0,657244 durch die 0,657294 verbrannten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgewogen wurde.

Der schwarze Rückstand von dem zweiten Theile des Pulvers, welcher, wie bereits angegeben wurde, 3,39 Gr. wog, war gleich 0,75. Der Verlust betrug daher bei 3,39 Gr. 2,64 und bestand aus Eisen und Eisenoxyd.

Wenn wir aus der hypothetisch angenommenen Menge Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in dem ersten Theile des Pulvers verhältnissmässig dieselbe Menge für den zweiten Theil des Pulvers berechnen, so müssten wir alsdann auf 3,39 Gr.

Rückstand 0,71188 Gr. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff haben.

Nehmen wir daher an, dass der schwarze Rückstand blos Silicium enthält und Eisen in oxydirtem Zustande, so erhalten wir, wie bereits angegeben ist:

Silicium	0,1595
Eisenoxyd	0,3200
	0,4795.

Diese Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des Rückstandes = 0,7500, welche sich auf 0,2705 beläuft, können wir als Kohlenstoff betrachten.

Nun berechneten wir die Menge des Kohlenstoffes zu 0,71188; da wir aber blos 0,2705 Gr. Kohlenstoff finden, so muss die Differenz = 0,7118 — 0,2705 = 0,44138 Kohlenstoff durch eine gleiche Menge von Sauerstoff aufgewogen worden sein, um Eisenoxydoxydul auf folgende Weise zu bilden:

Sauerstoff	0,44138
Eisen	1,12268
Eisenoxydoxydul	1,26406
Zurückbleibendes Eisen	1,040728.
Die Zahl	2,604788

ist daher der berechnete Verlust. Der wirkliche Verlust war dagegen, wie bereits erwähnt ist, = 2,64. Der Unterschied zwischen dem Versuche und der Berechnung beträgt daher blos 0,035212.

(Schluss folgt.)

LXIII.

Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd.

Von

ADOLPH ROSE.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Pogg. Ann. Bd. L.)

In neueren Zeiten kommt oft eine Schwefelsäure im Handel vor, die mehr oder weniger mit einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes verunreinigt ist und die, mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt, theils eine dunkelrothe, theils eine tief

braunschwarze Färbung giebt. Man betrachtet sie gewöhnlich als mit Salpetersäure verunreinigt, die theils durch Zersetzung der sich häufig oder fast immer in den Bleikammern in grösserer oder geringerer Menge bildenden weissen Krystalle, theils durch Oxydation der salpetrigen Säure in den Kammern entstehen soll. Jene Krystalle bestehen nämlich, nach Gaultier de Claubry und Henry, aus Schwefelsäure, salpetriger Säure und Wasser, und sollen beim Auflösen im Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxyd zerlegt werden.

Dieser, wenn gleich geringe Gehalt an Salpetersäure in der käuflichen englischen Schwefelsäure ist namentlich sehr nachtheilig bei der Bereitung der Salzsäure, indem man bei Anwendung einer solchen Schwefelsäure stets eine chlorhaltige Salzsäure erhält.

Um die Schwefelsäure von der Salpetersäure und dem schwefelsauren Bleioxyd zu reinigen, unterwirft man sie gewöhnlich der Destillation. Bei der Destillation einer mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine starke Färbung gebenden Schwefelsäure wechselte ich, so wie einige Unzen übergegangen waren, die Vorlage, indem, wie fast alle Lehrbücher *) angeben, in dieser das Wasser und die Salpetersäure enthalten sein soll. Zu meinem Erstaunen fand ich aber sowohl dieses als das folgende Destillat frei von jeder Spur von Salpetersäure oder von einer andern Oxydationsstufe des Stickstoffes, dagegen den Rückstand in der Retorte bedeutend mehr mit einer derselben verunreinigt, eine Thatsache, auf die, wie ich später fand, Barruel **) schon aufmerksam gemacht und die Wackenroder ***) bestätigt hat. Bei einer andern Destillation, wobei ich 4 Pfd. derselben Säure anwandte, bekam ich dasselbe Resultat, indem ich etwas über 1½ Pfd. ganz reine Säure überdestillirte.

Ich versetzte darauf 4 Pfd. reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und unterwarf sie der

---

*) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 273. — Mitscherlich's Chemie, S. 480.

**) Centralblatt 1836. S. 314.

***) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 153.

Destillation, wobei ich nur die Vorsicht brauchte, dass ich sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten 3 Unzen des Destillats waren sehr wässrig und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure; die darauf folgenden 2 und 3 Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt; die dann übergehenden 2 Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure, worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde.

Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetrige Säure verwandelte. Um diess deutlicher zu sehen, wurde etwas der Säure unter einen mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder gebracht, der sich dann mit einem farblosen Gase füllte, das durch Hinzufügung von Luft roth wurde, also Stickstoffoxyd war. Der Rückstand verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose *) in Schwefelsäure, weshalb ich auf die Vermuthung kam, dass er vielleicht eine ähnliche Verbindung sei, eine Ansicht, die durch spätere Versuche vollkommen bestätigt zu sein scheint.

Um sicher zu sein, dass in dem Rückstande von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht, wie es auch hätte sein können, salpetrige Säure und etwas Salpetersäure enthalten ist, verdünnte ich eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht. Wäre in dem Rückstande salpetrige Säure enthalten gewesen,

---

*) Poggend. Ann. Bd. XLVII. S. 605.

[illegible] hätte auch durch Verdünnung mit Wasser Salpetersäure bil[illegible] können und ich hätte in der gekochten Flüssigkeit ein [illegible] von salpetersäure erhalten müssen. Auf diese Weise [illegible] ich später immer geprüft und sie für die beste befunden [illegible] zu untersuchen, ob Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure [illegible] der Schwefelsäure mit derselben verbunden ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagens für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bestimmte Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem [illegible] sonst leicht Spuren übersehen werden können.

Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man sehr gut in der concentrirten Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsaurem Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kalis tropfenweise hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschuss des hinzugefügten Reagens verdeckt werden kann. Salpetersäure kann natürlich nicht reduciren auf die Chromsäure des sauren chromsauren Kali's wirken. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali kann man [illegible] da diese durch starke Säuren verändert wird; [illegible] aber als Reagens, wenn man die Schwefelsäure [illegible] mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. [illegible] Schwefelsäure mit reiner destillirter Salpetersäure, [illegible] 6 Th. Wasser und fügt, nachdem sie vollständig [illegible], einige Tropfen von einer Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, so wird diese durchaus nicht [illegible]. Versuche ich den Rückstand von der Destillation, der [illegible] gemacht habe, aus einer Auflösung von [illegible] Stickstoffoxyd in Schwefelsäure besteht, mit 6 Th. Wasser, so wird die Auflösung von übermangansaurem Kali [illegible]. Erhitze ich die verdünnte Flüssigkeit [illegible], so dass nur in derselben schwefelsaure [illegible] und Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd an[illegible], so entfärbt sie sich auch die Auflösung des übermangansauren Kalis. Erhitze ich länger, so giebt schwefelsaure

Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht mehr entfärbt.

Wackenroder*) schlug vor, zu der concentrirten oder verdünnten Schwefelsäure eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd zu setzen, das bei Gegenwart von Salpetersäure nicht, bei der von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure sogleich entfärbt wird; doch ist die Auflösung des übermangansauren Kali's viel empfindlicher.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, dass das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiss, wurde beim Erhitzen gelb und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwikkelung von vielem Stickstoffoxyd.

Ich versuchte darauf eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserhaltiger Schwefelsäure direct darzustellen. Leitete ich über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein grosses Gefäss gethan war, aber so, dass der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwickelung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwickelung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefässes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Bei längerem Hineinleiten wurde

*) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 154.

[illegible] hatte. Da meine Erwartung, das [illegible] würde, nicht in Erfüllung ging, so [illegible] das Durchleiten ein. Es [illegible] grüne Flüssigkeit gebildet. Wurde ein [illegible] in reinem Wasser verdünnt, so entwickelte [illegible] die genannte Flüssigkeit, theils mit [illegible] dieselbe, wurde sehr lange [illegible] Wasser von Zeit zu Zeit er- [illegible] erhielt ich stets durch [illegible] mit Eisenvitriollösung [illegible] während die Auflösung von über- [illegible] wurde.

[illegible] Flüssigkeit erstarrte nach einigen [illegible] in eine weisse [illegible] erscheinende gelbliche Flüs- [illegible] mit Abscheidung von der kry- [illegible] die krystallinische Masse [illegible] Thonsteine getrocknet. [illegible] saures Stickstoff- [illegible] wurde sie mit [illegible] gekocht, das ver- [illegible] erhielt ich durch [illegible] tiefbraune Fär- [illegible] Übermangansau- [illegible] getrocknete [illegible] Entwickelung [illegible] Farbenveränderungen, ver- [illegible] nur wurden in [illegible] stets Spuren [illegible] diese kleine Spur [illegible] von der es nicht [illegible] beim Durch- [illegible] und Salpetersäure [illegible] der Schwefel- [illegible] in gros- [illegible] Es geht hieraus [illegible] Krystalle ent- [illegible] saures Stickstoff- [illegible]

Ich stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, dass ich schweflige Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grossen Kolben leitete, in den ich durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschusse von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Blättern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser versetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht und dann mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendiger Weise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser. Auch hier theilte ich die Auflösung in 2 Theile und versetzte den einen Theil mit einer Spur Salpetersäure, kochte den mit Salpetersäure versetzten Theil sogar etwas länger, wo ich dann eine deutliche Reaction auf Salpetersäure in dem mit ihr versetzten Theile bekam, während der andere Theil durchaus keine zeigte. Auch hier habe ich nicht unterlassen, die verdünnten gekochten Auflösungen nach dem Erkalten mit einer Auflösung von übermangansaurem Kali zu versetzen, und mich so unzweideutig überzeugt, dass keine Salpetersäure durch Verdünnung mit Wasser gebildet war, diese Krystalle also auch nicht aus salpetriger Säure und Schwefelsäure, sondern aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd und Wasser bestehen.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewiss wohl nur davon herrührt, dass das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrige Säure auflöst. Es wurde hierbei auf die frühere Weise geprüft.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschuss von Stickstoff-

säure, können durch blosses Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Berzelius *) hält es für eben so wahrscheinlich, die rauchende Salpetersäure als eine Auflösung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure, als einer von salpetriger Säure mit Salpetersäure in überschüssiger Salpetersäure zu betrachten, und erstere Ansicht erhält dadurch, dass bei der Schwefelsäure eine ähnliche Verbindung existirt, wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

Es schien mir nun noch interessant, zu untersuchen, wie es kommt, dass jetzt oft die Schwefelsäure mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt ist; denn eine Verunreinigung mit Salpetersäure findet sich wohl nur selten. Ich verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hatte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte ich jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei ich immer im Rückstande reine Schwefelsäure behielt; jedoch musste ich, namentlich beim Zusatze von Salpetersäure, so lange erhitzen, dass die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstande fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so dass keine Erwärmung stattfindet, und lässt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersezzung stattzufinden; mengt man grössere Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herrührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure

---

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie. II. Th. S. 40.

über, und im Rückstande bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt und entfärbt man sie so, dass man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müsste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffes im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gew. von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt, und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt sein, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dass fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fliesst, und diess ist vielleicht Ursache, dass sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt.

Barruel *) hat vorgeschlagen, die unreine Schwefelsäure über Schwefel bei 200° C. zu digeriren, um die Säuren des Stickstoffes zu zerstören, und dann zu destilliren. Destillirt man aber die Säure, so ist diess überflüssig, denn selbst, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthalten sollte, erhält man durch Destillation eine reine Säure, die man selbst, wie ich erwähnt habe, noch erhält, wenn 1 Pfd. Schwefelsäure mit einer Unze Salpetersäure versetzt wird, eine Verunreinigung, die wohl nie im Handel vorkommt; nur ist es nothwendig, die Vorlage öfters zu wechseln. Enthält die Schwefelsäure schwefelsaures Stickstoffoxyd, so destillirt gleich eine reine Säure über.

Um sich eine reine Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure zu verschaffen, braucht man nur dieselbe, gleich, ob sie schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpetersäure enthält, mit 2 Theilen Wasser zu vermischen und sie dann so lange in einer Retorte zu erhitzen, bis Dämpfe von Schwefelsäure übergehen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dass die Säure ein spec. Gew. von 1,85 hat.

Bei der Destillation der Schwefelsäure sind viele Vorsichtsmaassregeln vorgeschlagen, um das stossweise Kochen der Säure und das dadurch bedingte Zersprengen des Retortenhal-

*) Centralblatt 1836. S. 315.

ses zu vermeiden, doch sind bei vorsichtiger gleichmässiger Feuerung die meisten, selbst der Platindraht, überflüssig, und ich habe zuletzt immer ohne diesen, selbst auf freiem Feuer, die Schwefelsäure destillirt, ohne je eine verunglückte Destillation erlitten zu haben. Durchaus nothwendig ist es aber, dass der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dass die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dass man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu 2 Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln in die Sandkapelle und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmässig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dass die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte diess aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, muss aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

LXIV.

Ueber das Oel aus dem Esdragon, der Sabina, das Cinnhydramid und das Campherbromür.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. T. X. pag. 531.)

Das Esdragonöl kocht bei 206°, sein spec. Gew. ist 0,945. Die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 6,157.

Seine Formel ist $C_{24}H_{32}O_2$; sie stellt 4 Volumina des Dampfes dar.

$$\begin{array}{rcl} 24\ C & = & 24 \times 0{,}8428 = 20{,}2272 \\ 32\ H & = & 32 \times 0{,}0688 = 2{,}2016 \\ 2\ O & = & 2 \times 1{,}1026 = 2{,}2052 \\ \hline & & \dfrac{24{,}6340}{4} = 6{,}158. \end{array}$$

Es kann sich mit Schwefelsäure verbinden und eine Säure bilden, welche ich *Sulfodraconsäure* nenne. Der sulfodraconsaure Baryt ist zusammengesetzt aus:

$$C_{24}\ H_{32}\ O_2,\ SO_3 + BaO.$$

Mit Salpetersäure giebt das Oel 5 neue krystallisirbare Säuren.

Das Sabinaöl hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das Terpentinöl.

Das Cinnhydramid ist eine krystallisirte Substanz, welche ich bei der Behandlung des Zimmtöles mit Ammoniak erhalten habe. Seine Formel ist:

$$C_{18}\ H_{18}\ N_{4/3}\ O.$$

Das Substitutionsgesetz ist hierin nicht befolgt, denn das Zimmtöl hat 1 Aeq. Sauerstoff verloren und statt dessen 3 Aeq. Wasserstoff und Stickstoff aufgenommen. In der That entsteht die Verbindung aus folgender Reaction:

$$(C_{18}H_{14}O_2 + H_2) + H_4N_{4/3} = (C_{18}H_{14}N_{4/3} + H_2 + H_2O) + H_2O,$$

welches ausscheidet.

Das Campherbromür ist ein krystallisirter Körper, welcher sich unmittelbar bildet, wenn man Brom und Campher zusammenbringt. Seine Formel ist:

$$C_{20}\ H_{32}\ O_2 + Br_4.$$

Es besitzt Eigenschaften, nach welchen man es als nichts anderes betrachten kann als ein Bromür; denn beim Zutritte der Luft zerfliesst es fast augenblicklich, es entwickelt sich Brom, und Campher bleibt zurück.

Ammoniak verwandelt es augenblicklich in Campher.

Die Destillation ändert es gleichfalls in Brom und Campher um, aber zu gleicher Zeit entwickelt sich ein wenig Bromwasserstoffsäure und es bildet sich eine kleine Menge einer öligen bromhaltigen Substanz. Diese letztere kommt durch folgende Reaction zu Stande:

$$C_{20}H_{32}O_2 + Br_4 = C_{20}H_{30}Br_2O_2 + H_2Br_2,$$ welches entweicht.

LXV.

Ueber die Chlornaphthalinsäure und Producte aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Naphthalinchlorüre.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. T. X. p. 947.)

1) Die Chlornaphthalinsäure ist gelb, krystallisirt und flüchtig, ohne dabei zersetzt zu werden. Die Salze, welche sie bildet, sind sehr schön und können krystallisirt erhalten werden; sie besitzen sehr auffallende Farben, welche in allen Tönen wechseln, vom Goldgelben bis zum Karminrothen, indem sie durch die orangen und rothen Nüancen hindurchgehen.

Die höchst merkwürdige Zusammensetzung der Säure wird ausgedrückt durch:

$$C_{20} H_8 Cl_2 O_3 + O_2.$$

Sie ist der Substitutionstheorie entgegen, denn das Naphthalin hat 4 Aeq. Wasserstoff verloren (H_8), welche durch 6 Aeq. von Sauerstoff und Chlor ersetzt sind.

2) Die Oxychloronaphthalose ist krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig und wird durch Alkalien nicht verändert. Die Salpetersäure verwandelt sie in Naphthalinsäure. Ihre Formel ist:

$$C_{20} H_8 Cl_4 O_2.$$

Sie stellt Naphthalin dar, welches 4 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Chlor und Sauerstoff ausgetauscht hat.

3) Die Oxychloronaphthalenose krystallisirt in Nadeln, ist unverändert bei der Destillation, bei der Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure. Ihre Formel ist:

$$C_9 H_6 Cl_6 O.$$

Sie stellt ein Naphthalinradical dar, welches 11 At. Kohlenstoff ohne Substitution verloren hat. Diese 3 Verbindungen werden vermittelst der Salpetersäure auf die chlorwasserstoffsaure Chloronaphthalise erhalten.

LXVI.

Ueber eine neue Verbindung des Platinchlorürs mit Ammoniak, als Radical der Salze von Gros.

Von

JULES REISET.

(Compt. rend. T. X. p. 870.)

Wird das Platinchlorür mit flüssigem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich sehr schnell in eine Substanz von ausgezeichnet grüner Farbe, indem eine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet. Wird dieses grüne Pulver auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, so gleicht es in jeder Beziehung dem grünen Salze, welches Magnus entdeckt hat und welches nach der Formel $Pt\,Cl_2\,N_2\,H_6$ zusammengesetzt ist. Wie dieses besitzt es die Eigenschaft, mit Salpetersäure die merkwürdige Reihe von Salzen zu liefern, welche Gros entdeckt hat.

Wenn man, anstatt sich mit der Bildung des Magnus'schen Salzes zu begnügen, das Platinchlorür mit dem Ammoniak kocht, mit der Vorsicht, das verdampfte Ammoniak immer wieder zu ersetzen, so löst sich endlich das grüne Salz vollständig auf; wird die Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, so liefert sie beim Erkalten sehr schöne Nadeln. Wird Magnus'sches Salz unmittelbar mit Ammoniak behandelt, so erhält man dieselben Krystalle.

Diese Krystalle sind auflöslich in Wasser und Ammoniak und werden aus diesen Auflösungen durch Alkohol niedergeschlagen. In einer Glasröhre erhitzt, verlieren sie zuerst Ammoniak bei einer Temperatur von ungefähr 250°, darauf condensiren sich dicke Dämpfe von Salmiak an den Wänden des Gefässes, und gegen das Ende der Erhitzung bemerkt man leicht die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure; der nicht flüchtige Rückstand besteht aus reinem metallischen Platin. Kaustisches Kali entwickelt in der Kälte kein Ammoniak, seine Gegenwart wird erst bemerkbar, wenn man das Salz längere Zeit damit kocht. Die Analyse führte zu folgender Formel:

$$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12},$$

also 1 At. Platinchlorür mit 2 At. Ammoniak.

Wenn man die Formel der von Gros erhaltenen Salze

betrachtet, die man bekommt, wenn man Salpetersäure auf das grüne Salz von Magnus einwirken lässt, so sieht man, dass die neue Verbindung, welche ich beschrieben habe, ein Radical ist, welches, mit Sauerstoff verbunden, die Rolle einer starken Basis spielt, fähig ist, Säuren zu sättigen und mit ihnen die Salze von Gros darzustellen.

Die allgemeine Formel von Gros ist:

$$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12} + O; + Ac.$$

$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12}\,O$ ist die Basis, welche eine Quantität einer Säure zu sättigen vermag, welche durch Ac angedeutet wird.

Es wurde mir leicht, mich davon zu überzeugen, dass der Körper, den ich analysirt habe, auch wirklich die Rolle eines Radicals spielen könnte. Behandelt man ihn mit Salpetersäure bei einer gelinden Temperatur, so entwickeln sich rothe Dämpfe; die filtrirte Flüssigkeit lässt ein Salz anschiessen, welches dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das salpetersaure Salz von Gros, nämlich:

$$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12}\,O,\ N_2\,O_5.$$

Das Chlorür des Radicals, oder das chlorwasserstoffsaure Salz von Gros, wird sehr leicht erhalten, wenn man gasförmiges Chlor in die Auflösung des Körpers leitet; da das neue Chlorür sehr wenig in Wasser auflöslich ist, so fällt es nieder in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, dessen Zusammensezzung genau mit dem chlorwasserstoffsauren Salze von Gros übereinstimmt und dessen Formel $Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12} + Cl_2$ ist.

Die Existenz dieses Radicals erklärt sehr leicht die Reihe der Gros'schen Salze *).

LXVII.

Ueber den künstlichen Pyroxen in den Schlacken der Hohöfen.

Von

NOEGGERATH.

(Compt. rend. T. X. p. 897.)

Der künstliche Pyroxen ist nichts Neues mehr, seit Mitscherlich die Neigungswinkel dieser Substanz in den Schlak-

*) Vgl. die Abhandlung von Gros in Liebig's Ann. d. Pharm. Sept. 1838. Bd. XXVIII. S. 1.

ken aus den Kupferhütten von Fahlun aufgefunden hat und seit Mitscherlich und Berthier selbst dahin gelangten, wirkliche Krystalle dieser Substanz zu erhalten, indem sie die Bestandtheile derselben in einem Porcellanofen zu Sèvres zusammenschmolzen *).

Die Proben des künstlichen Pyroxens, welche ich der Academie mitzutheilen die Ehre habe, unterscheiden sich durch ihre Krystallform so, dass sie eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, sowohl ihrer selbst wegen, als auch durch die Beziehung zu ihrem Ursprunge. Man hat öfters Krystalle von der Grösse eines Zolles gefunden, mit Winkeln, welche sehr genau zu messen waren. Sie sind grünlich oder grau, mit einem Stich in's Violette. Obgleich sie undurchsichtig sind, nähern sie sich sehr dem Genus des Pyroxens, welches mit dem Namen des *Diopsid* bezeichnet wird. Die Krystalle bilden sich in sehr grosser Menge in den Schlacken des Hohofens von Olsberg bei Bigge, in dem Regierungsbezirke Arensberg, seit der Hohofen mit heisser Luft betrieben wird. Sie entstehen in den Höhlungen der Schlacke, welche über den Gang fliesst. Die Krystalle vereinigen sich so innig mit der amorphen Masse, dass diese Schlacke fast völlig aus Pyroxen gebildet zu sein scheint. In dem erwähnten Hohofen werden Eisenoxyde von Brilon geschmolzen. Das oxydirte wasserhaltige Eisen, welches man hinzufügt und das man aus einer benachbarten Grube erhält, scheint sehr die Bildung der Krystalle zu begünstigen. Das letztere liegt in einem Diorit, der sehr reich an Feldspath ist.

Indessen scheint die heisse Luft die hauptsächliche Ursache zu sein, welche zur Bildung dieser Krystalle beiträgt. Man hat sie niemals erhalten, als man dieselben Mineralien mit kalter Luft schmolz.

Dieser letztere Umstand würde sehr wichtig sein, wenn er allgemein festgestellt wäre. Da die Anwendung der heissen Luft in den Hohöfen von Tage zu Tage zunimmt, so könnte man leicht seine Aufmerksamkeit auf die Bildung der künstlichen Mineralien dabei lenken. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Beispiele davon dann sehr vermehren werden.

---

*) *Ann. de chim. et de phys. T XXIV. p. 364.* D. Red.

LXVIII.

Ueber die Oxydation der Metalle durch Glas und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern.

Von

GEORG KNOX.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag. März 1840. p. 226.)

In einem kürzlich erschienenen Werke über die Glasfabrication wird ein Versuch von Guyton Morveau erwähnt, bei dem 6 p.C. Kupferfeile mit zerstossenem Glase gemengt und geschmolzen worden war, worauf es eine durch die ganze Masse gleichförmig verbreitete rothe Farbe annahm, welche so dunkel war, dass sie das Glas beinahe undurchsichtig machte. Die Veranlassung zu diesem Versuche gab ein Arbeiter in der Glashütte, welcher einen erhitzten kupfernen Löffel in ein Gefäss mit geschmolzenem Glase getaucht hatte. Der kupferne Löffel schmolz. Die Scheiben wurden wie gewöhnlich gegossen und ausgeglüht, und als sie fertig waren, fanden die Arbeiter zu ihrem Erstaunen, dass nicht allein Körner metallischen Kupfers sich in der Substanz des Glases befanden, sondern dass auch gleichförmig gefärbte Streifen von schöner glänzend rother Farbe durch die ganze Masse vertheilt waren.

Der Versuch von Guyton Morveau, welcher nur eine Wiederholung von dem des Arbeiters war, scheint seine Aufmerksamkeit nur in geringem Grade auf sich gezogen zu haben, indem er glaubte, dass die Farbe von einer unvollkommenen Oxydirung herrühre, da das Kupferoxyd dem Glase eine grünliche Farbe ertheilt.

Anfangs glaubte ich, dass die rothe Farbe von der wirklichen Auflösung des metallischen Kupfers herrührte, indem sich die in der Masse befindlichen Kupferkügelchen nach dem Erkalten aus dem aufgelösten Zustande abgesetzt hätten. Um mich darüber aufzuklären, mengte ich Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Antimon, Zinn, Gold, Platin, alle sehr fein zertheilt, mit gepulvertem Glas in verschiedenen Verhältnissen, und fand, dass Glas beim Mengen mit Eisenfeile fast eben so viel Eisen oxydirt und auflöst, wenn es damit im metallischen Zustande, als wenn es damit als Oxyd gemengt wird. Vom Kupfer wird

nur eine kleine Menge oxydirt und aufgelost, indem es dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, wabrend der Ueberrest durch die ganze Masse als Kupferkügelchen und rothe Streifen verbreitet zurückbleibt, welche wahrscheinlich Oxydul sind, während vom Blei (gegen dessen Oxyd das Glas eine starke Verwandtschaft hat) sich nur ein k leiner Theil oxydirt, wenn es damit im metallischen Zustande gemengt wird, indem der Ueberrest als Kügelchen durch die ganze Glasmasse verbreitet ist. Zinn, Antimon und Wismuth werden leichter oxydirt und lösen sich leichter auf als Blei. Gold giebt dem Glase beim Schmelzen damit eine hellgrüne Farbe, welche desto dunkler wird, je mehr sich verhältnissmässig Kieselerde in dem Glase befindet, indem eine dunklere Farbe mit dem doppelt-kieselsauren als mit dem einfach-kieselsauren Kali entsteht und eine noch dunklere bei Anwendung von deutschem Glase (welches eine grosse Menge Kieselerde enthält). Goldkügelchen sind (wie beim Blei und Kupfer) durch die ganze Masse verbreitet. Wird die Hitze gesteigert und der das Gold enthaltende Schmelztiegel einige Stunden in dem Ofen gelassen, so nimmt das Glas eine blassrothe Farbe an, die es durch das Goldoxydul erhält. Wird Platinschwamm mit Glas geschmolzen, so sinkt er wegen seiner Unschmelzbarkeit auf den Boden des Tiegels. Wenn man Holzkohle mit Glas erhitzt, so wird eine grosse Menge oxydirt, während der Ueberrest das Aussehen eines mechanischen Gemenges hat.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass Glas bei einer hohen Temperatur nicht allein die Eigenschaft besitzt, die Metalle zu oxydiren und eine chemische Verbindung mit dem Oxyde zu bilden, sondern auch, nach erfolgter Sattigung, die Oxyde und wahrscheinlich auch die Metalle selbst im geschmolzenen Zustande aufzulösen, indem das letztere nach dem Erkalten des Glases als Kügelchen, welche in seinen Zwischenräumen verbreitet sind, abgesetzt wird (wenigstens scheint das Aussehen, welches das Glas hat, diese Meinung zu begünstigen).

Da die durch das Schmelzen der Metalle mit Glas erhaltenen Farben in vielen Fällen von denen abweichen, welche bei Anwendung ihrer Oxyde erhalten werden und das matte undurchsichtige Aussehen haben, welches bei altem Glase so merkwürdig ist, so führte mich diess auf die Annahme, dass die Alten keine jetzt

unbekannte Farbsubstanz anwandten, sondern dass sie, da ihnen die Mineralsäuren unbekannt waren, die Metalle entweder im metallischen Zustande, als Feilspäne, oder doch in einem unvollkommenen Zustande von Oxydation anwandten. Um über die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu entscheiden, wählte ich 3 Exemplare von Mosaikglas aus, welche Klaproth analysirt hat, und indem ich statt der Oxyde die Metalle in einem fein zertheilten Zustande in demselben Verhältnisse anwandte, erhielt ich gefärbtes Glas von fast derselben Farbe wie die Mosaiks, während die bei Anwendung der Oxyde erzeugten Farben nicht allein ganz verschieden, sondern das Glas auch hell und durchsichtig war.

Ein Glas von lebhaft kupferrother Farbe, das durchsichtig und sehr glänzend war, enthielt in 200 Gr. 142 Kieselerde, 28 Bleioxyd, 15 Kupfer, 2 Eisen, 5 Thonerde, 3 Kalk.

Ein anderes von einer hellen Grünspanfarbe enthielt in 200 Gr. 130 Kieselerde, 20 Kupferoxyd, 15 Blei, 7 Eisen, 13 Kalk, 11 Thonerde.

Ein Exemplar von blauem Glase enthielt in 200 Gran 163 Kieselerde, 19 Eisenoxyd, 1 Kupferoxyd, 3 Thonerde, ½ Kalk.

LXIX.

Darstellung von Kupferoxydul.

Sehr dicke Drähte von reinem russischem Kupfer wurden in einem Gay-Lussac'schen Muffelofen sogleich einer sehr heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, welche, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderes Mal wurde die Dunkelrothglühhitze ungefähr 8—9 Stunden unterhalten. Beide Producte wurden durch Wasserstoff reducirt.

		1.	2.
Erste Portion.	Cu	88,66	88,54
	O	11,34	11,46.

		1.	2.	3.
Zweite Portion.	Cu	88,70	88,61	88,65
	O	11,30	11,39	11,35.

R. F. Md.

LXX.

Versuche über die Stärke und den Preis der Beleuchtung mit Stearinsäurekerzen (Milly-Kerzen)

sind von Karmarsch und Heeren angestellt worden (*Mitth. des Gewerbevereins im Königr. Hannover. Liefr. 20*). Es ergiebt sich aus denselben, dass die Leuchtkraft der Millykerzen nur drei Viertel von der der Wachskerzen ist, dass also, um beide Arten von Beleuchtung in gleichem Grade ökonomisch zu machen, die Milly-Kerzen auch nur drei Viertel des Preises der Wachskerzen kosten müssten.

LXXI.

Fabrication von chlorsaurem Kali.

Hr. Pelouze hat ein neues Verfahren hierzu vorgeschlagen. Es besteht darin, dass man kohlensaures Natron statt des kohlensauren Kali's anwenden soll. Bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Chlor mit den geeigneten Vorsichtsmaassregeln erhält man Kochsalz und chlorsaures Natron, das man dann leicht durch eins der wohlfeilen, im Handel vorkommenden Kalisalze in chlorsaures Kali verwandeln kann (*Journ. de pharm. Mars 1840*).

LXXII.

Ueber das sogenannte Phosphorhydrat.

Von

R. F. MARCHAND.

Pelouze *) hat zuerst die weisse Kruste, welche den

---

*) Poggend. Ann. Bd. XXV. S. 188.

alten Phosphor bedeckt, für ein Hydrat desselben erklärt, wogegen H. Rose *) dieselbe nur für Phosphor in einem andern Aggregationszustande erklärt. Mulder **) glaubt dagegen, die weisse Phosphorkruste sei eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff. Er hat bemerkt, wie die weissen Phosphorstangen von lufthaltigem destillirtem Wasser roth gefärbt wurden, und hat eine ähnliche weisse Substanz unmittelbar erhalten, als er Phosphorwasserstoff auf rothes Phosphoroxyd leitete.

Ich war im Besitze eines sehr schönen, fast völlig glasähnlichen durchsichtigen Phosphors, welchen ich in destillirtem Wasser dem Lichte aussetzte, in der Absicht, eine möglichst grosse Quantität der weissen Kruste zu erhalten. Zuerst wurden die Stangen roth gefärbt, und dort, wo directes Sonnenlicht auf sie einwirkte, erhielt sich diese rothe Färbung viel länger als an andern Stellen, wo sie schneller in die weisse Kruste überging. Nach einem Jahre war die Kruste so dick geworden, dass eine grosse Quantität *rein* abgeschabt werden konnte, ohne sie mit unverändertem Phosphor zu verunreinigen. Wie Rose es gethan, wurde diese weisse Masse zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst, in einer Porcellanschale über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht und mehrere Tage im luftleeren Raume gelassen. An dem ersten Abende war ein schwaches Leuchten zu bemerken, welches aber bald verschwand. Als Luft hinzugelassen wurde, entzündete sich die Masse, ganz eben so, wie es Phosphor gethan haben würde, wenn man ihn ähnlichen Umständen ausgesetzt hätte.

Mein ganzer Vorrath der weissen Substanz war bei diesem Versuche geopfert worden, und ich fürchtete, wiederum wenigstens ein Jahr warten zu müssen, ehe ich genug von der Kruste erhalten könnte, um den Versuch zu wiederholen. Ich bemerkte indessen zu meinem Erstaunen, dass schon nach wenigen Wochen die ganz rein abgeschabten Cylinder sich wieder mit einer Haut überzogen, welche nach 3—4 Monaten so dick geworden war, dass man genug Ausbeute davon sammeln

---

*) Ebend. Bd. XXVII. S. 563

**) D. Journ. Bd. XIII. S. 383.

konnte. Ich verfuhr mit dieser auf ähnliche Weise wie früher, nur dass ich die Trocknung der Substanz mit Schwefelsäure unter einer Glocke vornahm, welche nicht luftleer gemacht wurde. Darauf brachte ich, wie Rose, dieselbe in eine lange gewogene Glasröhre, deren unteres Ende zugeschmolzen war, bestimmte ihre Quantität und tauchte sie in heisses Wasser. Dabei bemerkte ich in dem kälteren Theile der Röhre eine so unbedeutende Quantität Wasser, dass ich sie nur auf hygroskopische Feuchtigkeit schieben kann, welche zufällig beim Phosphor zurückgeblieben war. Diese wurde sorgfältig entfernt und der Rückstand, *welcher sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt hatte*, gewogen. Das Gewicht hatte um fast nichts abgenommen.

I.	0,5285 Gr. weisse Substanz	0,0005 Gr.	Verlust.
II.	0,729 — — —	0,0005 —	—
III.	0,63225 — — —	0,00025 —	—

Man kann wohl rechnen, dass diese Differenzen nur zufällig sind. Der geschmolzene Phosphor war völlig weiss, eben so wie der ursprüngliche, aus dem der dunklere rothe entstanden war.

Es schien mir diess zu beweisen, dass Rose's Meinung die richtige sei. Indessen sind Mulder's Angaben so direct, dass ich namentlich auf diese noch Rücksicht nehmen zu müssen glaubte. Ich brachte daher weiss gewordene Phosphorstangen in lufthaltiges Wasser und liess sie darin mehrere Wochen liegen, ohne eine Farbenveränderung zu bemerken, leitete sodann auf dieselben unter Wasser Sauerstoff, gleichfalls ohne bemerkbare Wirkung. Dieselben Versuche wurden mit den abgeschabten Rinden angestellt, eben mit demselben Erfolge. Es scheint also bei Mulder's Versuchen noch etwas Anderes im Spiele gewesen zu sein. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff habe ich gleichfalls dargestellt und sie, wie Mulder, der weissen Rinde sehr ähnlich gefunden, doch namentlich in ihrem Verhalten in der Hitze sehr verschieden.

Ich glaube deshalb annehmen zu müssen, die weisse Rinde sei nur, wie Rose zuerst behauptet hat, Phosphor in verändertem Aggregationszustande.

LXXIII.

Ueber das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und andern Species der Gattung Helix.

Von

C. MYLIUS in Berlin.

Ein Aufsatz über die Bestandtheile der Gartenschnecke von Figuier im *Journ de Pharm. 1840. p. 113* veranlasst mich, eine vor mehreren Jahren gemachte Beobachtung über das Vorkommen der Harnsäure in denselben mitzutheilen. Figuier glaubt, die (vielleicht problematische) Wirksamkeit der *Helix pomatia* gegen Schwindsucht nicht dem Schleime zuschreiben zu dürfen, und suchte deshalb andere nähere Bestandtheile darin auf. Er erhielt aus denselben, nachdem sie durch Schlagen mit einer Ruthe in Wasser von dem Schleime befreit und dann mit Aether extrahirt worden waren, durch Abdampfen des letzteren ein, wie er sagt, schwefelhaltiges *fettes Oel*, das er sogleich mit dem Namen *Helicin* belegt und in den Arzneischatz einführt. *Harnsäure* suchte er vergeblich in den Excrementen.

Nach meiner Erfahrung befindet sich diese in einem drüsigen Organ, unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel der Harnblase, in fester Form secernirt, so dass sie, durch die bedeckende Haut weiss durchschimmernd, sogleich sichtbar wird. Um sie zu gewinnen, hat man nur nöthig, das Organ aufzuschneiden und den darin enthaltenen weissen Brei in ein Probirglaschen zu streichen. Ist von mehreren Schnecken eine Quantität gesammelt, so wird sie mit Wasser öfters geschüttelt, wodurch der Schleim suspendirt und abgegossen werden kann, während die Harnsäure sich zu Boden setzt. Diese einfache, ganz mechanische Operation genügt, um das Product rein zu gewinnen, und giebt einen abermaligen Beweis, wie nöthig, selbst bei den kleineren Thieren, eine gesonderte Untersuchung der einzelnen Absonderungsorgane ist; ganze Thiere mit chemischen Agentien zu behandeln, ist unschicklicher, als in der Phytochemie ganze Pflanzen mit Wurzeln, Stengeln, Blättern, Blüthen und Früchten.

Die so gewonnene Harnsäure, welche von frischen Schnecken rein weiss ist, zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine

krystallinischen Theilchen enthält, sondern ein pulveriges Aussehen hat und, gelinde bewegt, wie *Lycopodium* rollt. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen sich die Körnchen vollkommen sphärisch, durchscheinend und von verschiedener Grösse; die grössten 0,00014, die kleinsten 0,00006 und im Durchschnitt 0,00010 eines pariser Zolles; wenige waren durch die Gewinnung zerbrochen *).

Die Ausbeute beträgt von jeder Gartenschnecke ungefähr 1¼ Gr. Die Harnsäure kommt in gleicher Weise auch in anderen Species der Gattung *Helix* vor; ich fand sie in *Helix pomatia*, *H. nemoralis* und *H. hortensis*, aber nicht in den Wasserschnecken der Gattungen *Limnaea* und *Planorbis*.

Um die Identität des Stoffes mit Harnsäure festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

Wasser, kalt damit behandelt, löst nichts davon auf; in der Siedehitze unmerklich; aber beim Erkalten bildet sich eine ziemlich undurchsichtige Milch. Die Lösung röthet Lakmus. Aether löst nichts auf.

Alkohol wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme darauf ein, eben so wenig Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt Auflösung mit Aufbrausen; die Auflösung wird durch Zusatz von Ammoniak geröthet, und wenn dieselbe vorher verdunstet und den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt wurde, entstand eine prächtige Purpurfarbe.

Concentrirte Kalilauge löste nichts, aber sogleich bedeutend beim Verdünnen; damit gekocht, entwickelt sich daraus *kein* Ammoniak; Säuren scheiden Harnsäure wieder als ein weisses Pulver ab. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt kohlensaures Ammoniak und es entweicht Ammoniakgas; später zeigt sich ein sehr bemerkbarer Geruch nach Blausäure, Brandöl und etwas Kohle bleibt zurück. Im Platintiegel verbrennt die Substanz ohne Rückstand.

Aus diesen Versuchen geht zugleich hervor, dass in der

---

*) Die mikroskopische Untersuchung wurde mit einem grossen Schieck'schen Instrumente angestellt, bei einer 600- und 1000fachen Vergrösserung. Wenn man die Kügelchen zerdrückte, zeigten die Fragmente keine krystallinische Structur. R. F. Md.

zeichneten Schnecken die Harnsäure weder an Ammoniak, noch an feuerbeständiges Alkali gebunden ist, sondern in reinem Zustande die Secretion bildet. Schon früher hat Jacobson die Harnsäure in den Gartenschnecken gefunden, aber nicht die Reinheit derselben nachgewiesen.

LXXIV.

Literarische Nachweisungen.

Poggend. Ann. der Phys. 1840. 5.

Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. Von L. R. Fellenberg.

Ueber die Gichtgase des Kupferschieferofens zu Friedrichshütte bei Rothenburg. Von R. Bunsen.

Beiträge zur Kenntniss des Feldspathes. Von H. Abich.

Ueber den Euxenit, eine neue Mineralspecies. Von Th. Scheerer.

Ueber zwei natürlich vorkommende Arsenikstufen des Eisens. Von demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Lievrits. Von C. Rammelsberg.

Der Danburit, eine neue Mineralspecies. Von Ch. U. Shepard.

Ann. d. Chem. u. Pharm. April.

Chem. Notizen. Von R. Böttger. (Ueberziehung von Kupfer und Messing mit einer Zinkschicht auf nassem Wege. Der Russ, ein unwesentlicher Bestandtheil der Braconnot'schen Tinte. Ueber die von Erglühen begleitete Zersetzung mancher Stoffe mit Bleiüberoxyd. Pyrophore. Anwendung des Kreosots bei Verbrennungen. Entstehung der Ameisensäure bei Zersetzung der Weinsäure durch Mennige. Darstellung des Xyloidins.)

Untersuchung der Flüssigkeit der Froschgeschwulst (Ranula). V. L. Gmelin.

Der Zustand der Chemie in Preussen. Von J. L.

Dieselben. Mai.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Bittermandelöles. Von N. Zinin.

Neues Mineral von Langbanshytta bei Fahlun. Beschrieben und analysirt vom Prof. O. B. Kühn in Leipzig.

Phosphorsaures Kupferoxyd von Hirschberg an der Saale im Reuss. Voigtlande. Analysirt von demselben.

Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in höherer Temperatur. Von K. Völckel.

Ueber die Rhodizonsäure. Von T. F. Heller.

Ueber die Säure im Terpentinöl.

Reactionen. Von W.

Ueber Leinöl und Leinölfirniss und über das Verhalten des Phosphors gegen ätherische Oele. Von L. Jonas.
Jodgehalt der Pottasche. Vorkommen des Jods in Pflanzen.

Archiv der Pharm. Mai.

Beiträge zur chem. Kenntniss der äther. Oele. Von R. Brandes.

Dasselbe. Juni.

Ueber Bernsteinsäure im Retinit, der Braunkohle etc. V. Cerutti.
Darstellung des Jodeisens. Von Voget.

Repert. d. Pharm. Bd. XXI. Heft 2.

Ueber die Wirkungen des Strychnins. Von Girl.
Ueb. die Kennzeichen des ächten braunen Catechu. V. H. Reinsch.
Untersuchung d. Cannabis sativa. Von Schlesinger.

Jahrbuch der praktischen Pharmacie. 3. Jahrg. 1. Liefr. 1. Hälfte.

Cannabis sativa und Urtica dioica. Analysirt von Bohlig.
Untersuchung d. Radix levivistici. Von Riegel.

Literatur.

Kritische Beleuchtung der Werner'schen Gangtheorie aus dem gegenwärtigen Standpuncte der Geognosie. Von Friedrich Constantin Freiherrn von Beust, k. s. Bergrath. Freiberg. Verlag von J. G. Engelhardt. 1840. 8. 2 Thlr.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition. Bearbeitet von Dr. C. G. Lehmann. Leipz. bei Fr. Volkmar. 1840. 12. 1 Thlr. 12 Gr.

J. S. T. Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von Gmelin, Littrow, Muncke, Pfaff. 9. Bd. 3. Abtheil. V. Leipzig bei E. B. Schwickert. 1840.

Handbuch der Pharmacie etc. Von P. L. Geiger. 5. Aufl., neu bearbeitet von Dr. Justus Liebig etc. 5. Lief. Heidelberg bei C. F. Winter. 1839.

Technologische Encyklopädie oder alphabetisches Handbuch der Technologie, der technischen Chemie und des Maschinenwesens. Zum Gebrauche für Kameralisten, Oekonomen, Künstler, Fabricanten und Gewerbtreibende jeder Art. Herausgegeben von Joh. Jos. Prechtl, k. k. ö. wirkl. Regierungsrathe u. Director des k. k. polytechn. Instituts etc. 10. Bd. Mühlen-Papierfabrication. Mit den Kupfertafeln 203—230. Stuttgart 1840. Im Verlage d. J. G. Cotta'schen Buchhandl. Wien, bei Gerold. 8.
